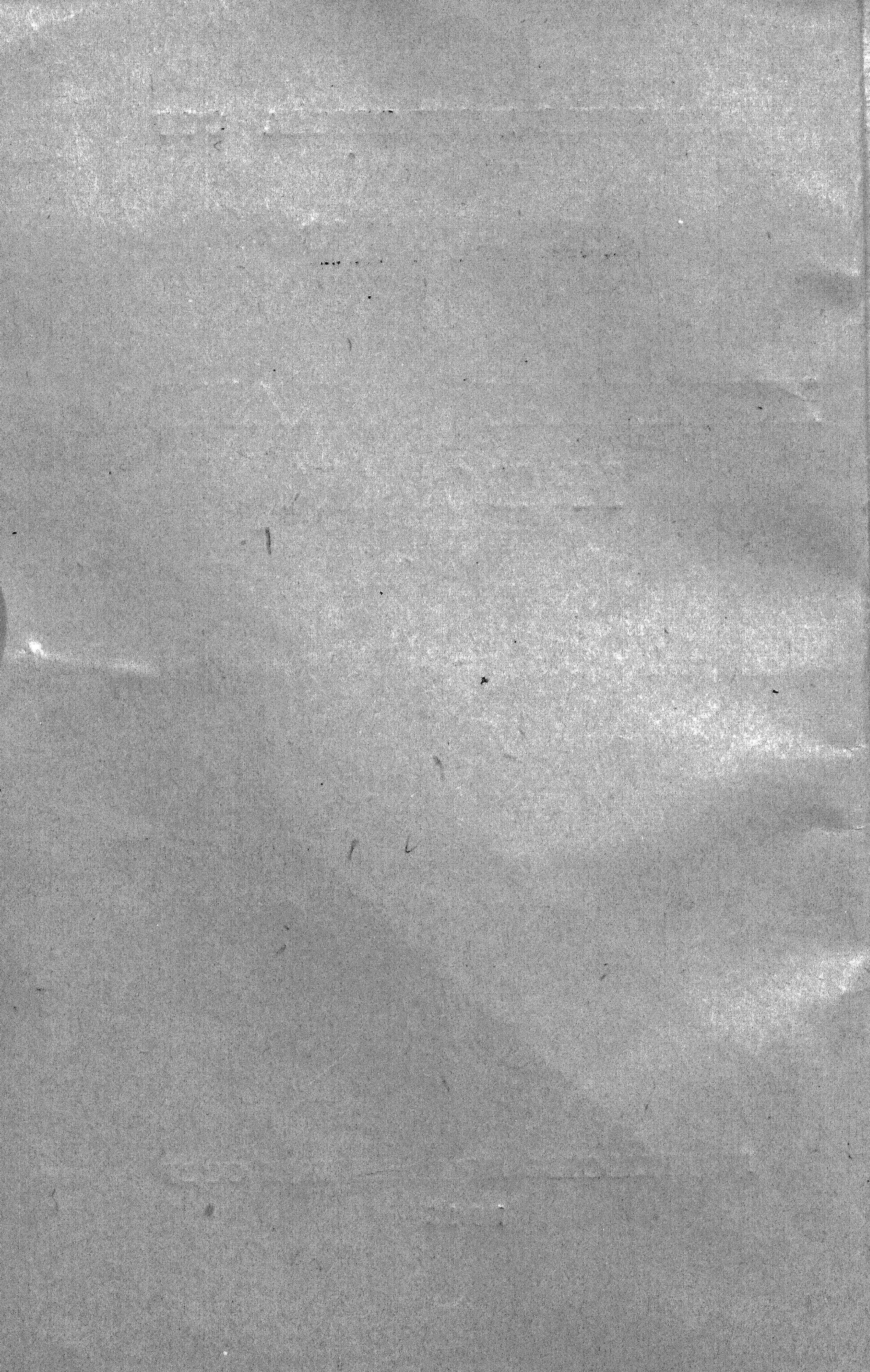
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

Я. Т. ЭЙДУС

ЖИДКОЕ ТОПЛИВО И ВОЙНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
1943



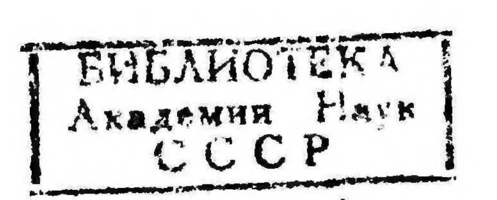
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

ДОКТОР ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Я. Т. ЭЙДУС

ЖИДКОЕ ТОПЛИВО И ВОЙНА



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1943 ЛЕНИНГРАД

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

Редактор А. Д. Петров

Подписано к печати 9/VII 1943 г. Печ. л. 5 Уч.-изд. л. 5,2

Л28413 Заказ № 635 Тираж 3000. Цена 2 руб.

6-я типография ОГИЗ'а. Москва, 1-й Самотечный пер., д. 17

ПРЕДИСЛОВИЕ

В современной войне приходят в движение десятки тысяч самолетов, автомашин и танков, сотни и тысячи морских кораблей и подводных лодок. Это вызывает огромный рост потребления жидкого, твердого и газообразного топлива. В период подготовки к войне, а еще больше — во время войны, вопрос о запасах топлива вообще и горючего для моторов внутреннего сгорания в особенности является одной из основных проблем для воюющих стран. Одновременно с этим приобретает первостепенное значение вопрос об изыскании новых сырьевых источников и новых методов производства моторного топлива. Теперь, когда наш Советский Союз ведет священную Отечественную войну против немецко-фашистских захватчиков, все больше возрастает интерес к способам получения искусственного горючего. Настоящий очерк ставит своей целью в научно-популярной форме осветить основные пути изготовления жидкого моторного топлива и участие химической науки в решении этой проблемы. Подобная задача связана с необходимостью более подробного рассмотрения химической природы горючего и процессов его получения. Большое внимание здесь уделяется имеющим, на наш взгляд, наибольший интерес новейшим способам получения высококачественного моторного топлива и искусственного жидкого горючего. Это и понятно, если учесть, что при наличии выдающихся по конструкции моторов внутреннего сгорания только высокие моторные качества горючего являются безусловным залогом удлинения радиуса, увеличения скорости и повышения потолка полета в современной авиации.

Почти все затронутые в настоящем очерке вопросы связаны с новейшими достижениями химии, в особенности химии органической. Поэтому весь очерк в целом преимущественно посвящен вопросам химического характера, хотя рассматриваемый здесь предмет имеет целый ряд других не менее важных и интересных сторон нехимического порядка.

Автор

ВСТУПЛЕНИЕ

ИСТОЧНИКИ ЖИДКОГО ТОПЛИВА. КАУСТОБИОЛИТЫ. БИТУМЫ И УГЛИ

Среди пород, образующих кору земного шара, встречаются так называемые биолиты, т. е. породы, возникновение которых рассматривают как результат жизнедеятельности растительных или животных организмов и длительного видоизменения их остатков. Особый интерес представляют каустобиолиты, т. е. горючие биолиты, и особенно те из них, которые состоят главным образом из веществ, содержащих химический элемент углерод. Углерод является одним из 92 химических элементов и в химии обозначается латинской буквой С.

Углеродистые каустобиолиты распадаются на две большие группы: угли и битумы. Они отличаются между собой своим химическим составом, а также, повидимому, исходным материалом и условиями своего возникновения. Это деление каустобиолитов на две группы — не резкое, так как существуют переходные формы, как, например, битуминозные угли, богхеды.

И угли и битумы в основном состоят из химических соединений трех элементов: углерода С, водорода Н и кислорода О, но они отличаются по величине отношения количеств содержащихся в них углерода и водорода $\frac{C}{H}$. Угли относительно богаче углеродом и беднее водородом, чем битумы. Так, в самом старом по возрасту угле — антраците — углерода в 38 раз больше, чем водорода $\left(\frac{C}{H} = 38\right)$. В более молодом — буром угле (лигните) — $\frac{C}{H} = 12.3$. В промежуточной между углем и битумом форме — богхеде — $\frac{C}{H} = 9,4$, и, наконец, в битумах $\frac{C}{H}$ колеблется между

6 и 8. Что касается абсолютных количеств элементов, то они характеризуются следующими цифрами:

	C в %	H в %	O в %
В антраците	95	2,5	2,5
„ лигните	68	5,5	26,5
„ богхеде	78,8	8,1	15,1
„ битумах	82—88	11—14	0,0—1,5

Каустобиолиты являются исходным материалом ряда полезных горючих ископаемых, например, природных горючих газов, угля, нефти, сланцев. Они представляют собой огромные запасы природного органического вещества, т. е. вещества, имеющего в основе своего химического состава углерод. Жидкое и, в частности, моторное топливо — также углеродистый, иначе говоря, органический, материал. Поэтому для его изготовления самым важным сырьем являются каустобиолиты. Из них главную роль в этом отношении играют битумы или, вернее, один из видов битумов — жидкий битум — нефть.

ЧАСТЬ I

НЕФТЬ — ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК ЖИДКОГО ТОПЛИВА

Глава 1

РОЛЬ НЕФТИ В ХОЗЯЙСТВЕ

Нефть давно уже применялась для освещения, а в некоторых местах, как в Закавказье (Нафталан),— и для лечения. Однако до середины XIX в. она добывалась в очень ограниченных количествах примитивным, ручным способом в нефтеносных районах — черпанием из неглубоких колодцев.

В середине XIX в. значение нефти сильно возросло. В это время были сделаны два изобретения. Первое привело к возникновению современной крупной нефтедобывающей промышленности и заключалось в том, что был найден способ добывать нефть из недр земли при помощи буровых скважин. Второе положило начало созданию крупной нефтеперерабатывающей промышленности. Оно свелось к тому, что, правильно приняв нефть за смесь разных веществ, ее начали подвергать фракционированной перегонке, разделяя ее, таким образом, на отдельные нефтяные продукты, подчас более ценные, чем сама нефть.

Почти на протяжении 30 лет из всех продуктов, получающихся при перегонке нефти, только один нашел широкое применение и являлся целевым продуктом переработки нефти. Речь идет о части, или фракции, нефти, называемой керосиновой и потреблявшейся исключительно в целях освещения. Начальный период развития нефтеперерабатывающей промышленности поэтому часто называют «керосиновым» или «осветительным» периодом. Все другие фракции нефти не находили тогда рационального применения и обычно сжигались под котлами в топках паровых двигателей. К концу XIX в. было осознано значение сырой, т. е. непереработанной, нефти или ее тяжелых остатков от перегонки (мазута) в качестве топлива для паровых двигателей. Стало ясно экономическое и стратегическое преимущество нефти над углем, которое, между прочим, заключается и в большей теплотворной способности, т. е.

в количестве тепловой энергии, получаемой с единицы веса или объема топлива. Так, например, нефть обладает теплотворной способностью в 1,4 раза большей, чем антрацит. В случае применения нефти во флоте это ее свойство обусловливает рост полезного тоннажа, удлинение радиуса плавания и уменьшение зависимости от топливных баз. Все эти качества приобретают особое значение в условиях морской войны, когда способность флота к маневрированию становится в центре внимания военно-морских кругов. Таким образом, довольно отчетливо выявилась связь между обладанием нефтяными ресурсами и господством на морях.

За последние 25—30 лет, в связи с широчайшим распространением двигателей внутреннего сгорания и их внедрением в самые разнообразные области народного хозяйства и военного дела (легкий и грузовой автотранспорт, авиация, тракторы, танки), во много раз повысилась роль нефти. До настоящего времени, а также, повидимому, и в будущем нефть была и остается основным источником моторного топлива, а также и смазочных масел. Поэтому с ней тесно связано не только господство на морях, но и господство в воздухе и на суше.

Глава 2

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ. ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ РАЙОНОВ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ. МИРОВАЯ ДОБЫЧА НЕФТИ

Вопрос о том, как образуется в природе нефть, до сих пор остается еще спорным. Изучение нефти с химической и геологической точек зрения и многочисленные лабораторные опыты по получению искусственной нефти привели к возникновению двух основных взглядов, выраженных в теориях неорганического (минерального) и органического происхождения нефти. Одним из виднейших сторонников минерального происхождения нефти являлся Д. И. Менделеев. По его теории, нефть образовалась путем воздействия водяных паров на раскаленные карбиды железа в глубинных слоях земли. Получавшиеся при этом нефтяные пары конденсировались в более холодных наружных слоях земной коры, предварительно претерпев ряд химических превращений. Учение о минеральном происхождении нефти находится в противоречии с геологическими и некоторыми физико-химическими данными.

Согласно теориям органического происхождения, исходным (материнским) веществом нефти являются животные (жиры) или растительные остатки предыдущих геологических периодов. На точке зрения органического происхождения нефти в настоящее время стоит большинство исследователей, занимаю-

щихся этой проблемой. Новейшие воззрения, допускающие в качестве материнского вещества нефти одновременно остатки животных и растительных организмов, принимают некоторые положения из теории минерального происхождения нефти.

Нефть относится к одному из самых распространенных горючих ископаемых. Однако по запасам и по добыче она распределяется на земной поверхности неравномерно. В основном различают четыре крупных очага нефтяных месторождений:

1. Северная Америка, дающая до 62% мировой нефтедобычи. Нефтяные месторождения:

1) Соединенных Штатов Америки (США), которые занимают первое место в мире по добыче (больше 60%) и получают ее свыше 182 млн. т в год; их месторождения расположены в следующих нефтеносных областях: Аппалачская, или Восточная (штаты Нью-Йорк, Пенсильвания, Западная Вирджиния, юго-восточная часть Огайо, Кентукки, Тенесси и Алабама), Лима-Индиана, Иллинойская, Мичиганская, Мид-Континент (штаты Оклагома, Канзас, северная часть Арканзаса, часть Техаса), Голфа (штаты восточная часть Техаса, часть Луизианы и Арканзаса), область Скалистых гор (штаты Нью-Мексико, Колорадо, Юта, Уайоминг, Монтана) и Тихоокеанская (Калифорния);

2) Мексики, которая в 1921 г. по нефтедобыче занимала после США второе место, а затем, вследствие быстрого истощения и обводнения своих промыслов, перешла в ряды второстепенных нефтедобывающих стран (годовая добыча — около 6 млн. т), и

3) Канады (свыше 1 млн. т).

2. Южная Америка, дающая до 15% мировой добычи нефти. В этом очаге находятся месторождения Венецуэлы, занимающей третье место в мировой добыче (9%) — около 27 млн. т, Колумбии — 3,6 млн. т, Перу — 1,7 млн. т, Аргентины — 2,9 млн. т и острова Тринидада — 2,8 млн. т.

3. СССР.

4. Ближний Восток. Этот очаг включает месторождения Ирана, занимающего четвертое место в мировой нефтедобыче — свыше 10 млн. т, Ирака — около 4 млн. т, Бахрейна (Аравия) — около 1 млн. т, Сауд-Аравии — 0,7 млн. т и Египта — 0,9 млн. т.

Помимо указанных четырех основных очагов, имеется ряд месторождений нефти в Азии, например, в Голландской Ост-Индии, где годовая добыча довольно значительна — около 7,5 млн. т, Британской Индии — около 300 тыс. т, Японии — около 400 тыс. т, а также в Европе, например, в Румынии — около 6 млн. т, Западной Украине (Галиция), Эльзасе (Пехельброни), Ганновере и др. (см. табл. 1 и рис. 1).

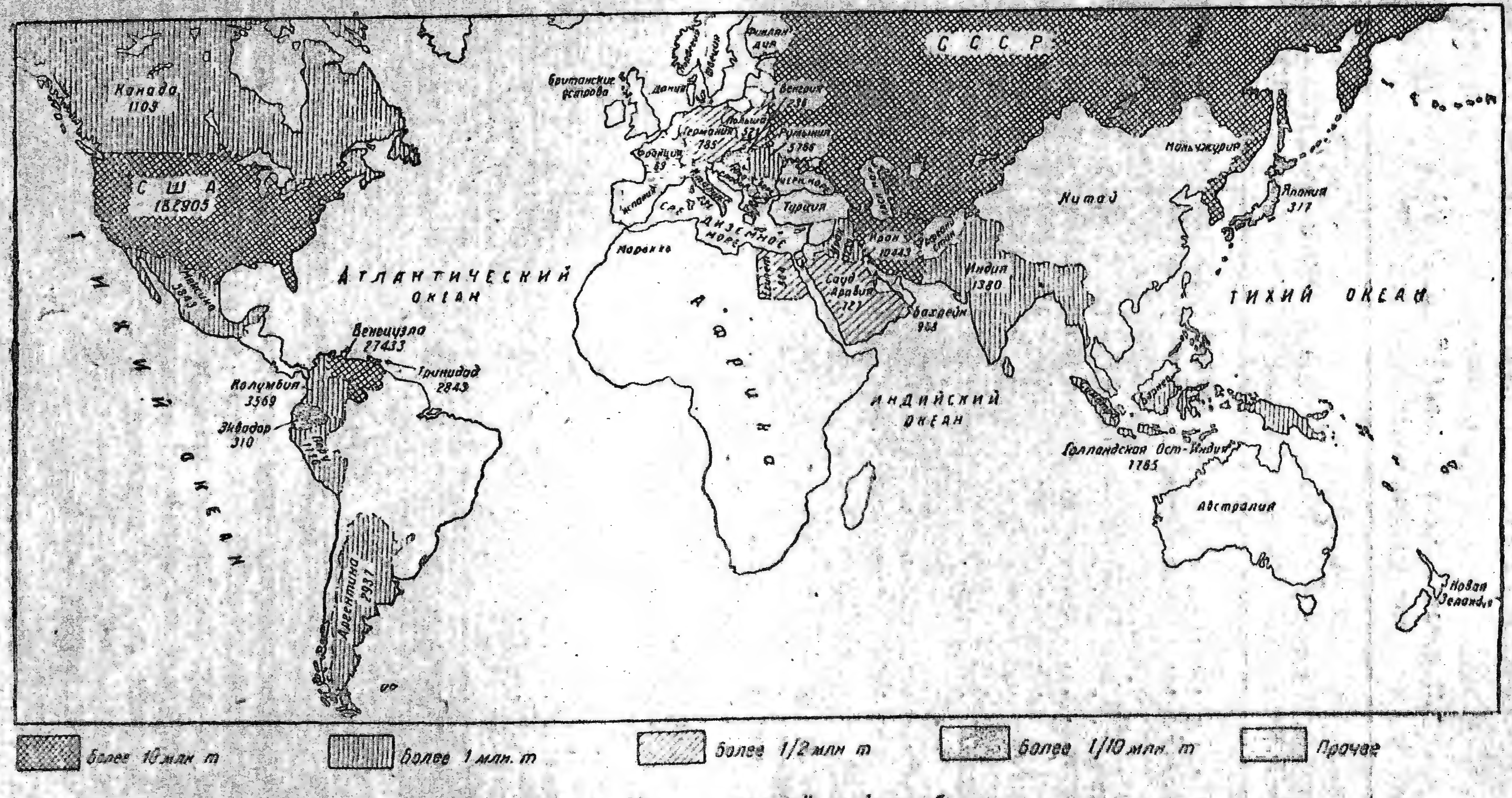


Рис. 1. Карта мировой нефтедобычи

Таблица 1

Мировая добыча нефти без СССР (в тыс. т)
(по официальным данным США)

Страны \ Годы	1938	1939	1940	1941[1]
США	164 346	171 152	182 905	189 300
Венецуэла	27 845	30 534	27 433	32 099
Иран	10 358	10 367	10 443	10 236
Голландская Ост-Индия	7 398	7 950	7 765	7 790
Румыния	6 603	6 240	5 766	5 437
Мексика	5 716	5 794	5 843	5 853
Ирак	4 345	4 116	3 239	1 320
Колумбия	3 008	3 327	3 569	3 402
Тринидад	2 473	2 711	2 843	2 967
Аргентина	2 433	2 657	2 937	3 023
Перу	2 100	1 798	1 716	1 690
Бахрейн	1 131	1 045	968	965
Бирма	1 040	1 087	1 069	1 090
Канада	880	997	1 109	1 272
Бруней	707	768	764	737
Германия	552	647	653	636
Австрия	63	110	114	103
Чехословакия	19	18	18	15
Польша	505	523	521	424
Япония	356	379	377	373
Британская Индия	322	322	311	324
Эквадор	320	307	310	206
Сауд-Аравия	67	536	727	577
Саравак	200	171	168	166
Египет	223	657	864	1 063
Албания	65	208	221	190
Италия	13	11	7	5
Франция	72	70	69	70
Венгрия	43	110	236	414
Боливия	13	11	14	16

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

Нефть не является индивидуальным химическим веществом. Она представляет собой сложную смесь целого ряда отдельных веществ, в состав которых главным образом входят только два химических элемента: углерод и водород. В нефти содержится 86% углерода и 13% водорода, т. е. в ней имеется углерода

[1] Ориентировочные данные.

и водорода около 99%. Количество других химических элементов в нефти незначительно: кислорода O — 0,1–6,9%, серы S — 0,01 – 1,75%, азота N — 0,07–0,2%.

Основная масса нефти таким образом состоит из веществ, представляющих собой химические соединения углерода и водорода. Они поэтому и называются *углеводородами*.

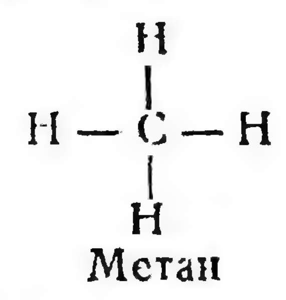
Углеводороды составляют основной класс органических соединений, т. е. химических соединений углерода.

1. Основы классификации органических соединений

Для того чтобы разобраться в химическом составе нефти и в химизме процессов ее переработки на моторное топливо и другие продукты, необходимо ознакомиться с основами классификации химических соединений углерода.

Химические соединения различаются между собой *составом и строением* их мельчайших частиц — *молекул*.

Состав и строение молекулы каждого *органического* соединения, т. е. соединения, содержащего *углерод*, характеризуются, во-первых, *углеродным скелетом* и, во-вторых, *химической функцией*, определяемой функциональными группами. Молекула каждого соединения состоит из *атомов*, т. е. самых маленьких, предельных частиц химических элементов. Атом углерода — *четырехвалентен*, иначе говоря, он обладает четырьмя химическими валентностями, или единицами химического сродства. Это значит, что атом углерода имеет свойство химически соединяться с четырьмя атомами одновалентного элемента, как, например, водород в молекуле метана



Метан

с двумя атомами двухвалентного элемента, как, например, кислород в молекуле углекислого газа

$$O = C = O$$

Углекислый газ

и т. д.

Черточка, взаимно соединяющая в формуле химического соединения буквенные обозначения элементов, и является выражением химической валентности, осуществленной в химической связи между атомами соответствующих элементов.

Другой особенностью атомов углерода является их свойство химически соединяться между собой, образуя *углеродный*

скелет молекул. В соответствии с его строением все органические соединения в первую очередь подразделяются на три *больших ряда*:

I. *Ряд ациклических (жирных, или алифатических) соединений*, углеродные скелеты которых представляют собой *открытые цепи* различной длины, иногда прямых, или *нормальных*, например

```
  |   |   |   |   |   |
— C — C — C — C — C — C —
  |   |   |   |   |   |
```

иногда в разной степени разветвленных, например

```
      |
    — C —
  |   |   |   |   |
— C — C — C — C — C —
  |   |   |   |   |
    — C —   —   —
      |       |
```

II. *Ряд карбоциклических (изоциклических)* соединений; в их углеродном скелете содержатся *кольца* (замкнутые циклы), в которых все звенья — атомы углерода, например

```
      C
    /   \
   C     C
   |     |
   C     C
    \   /
      C
```

III. *Ряд гетероциклических* соединений, содержащих в углеродном скелете замкнутые циклы, в которых одним или несколькими звеньями являются не углеродные атомы, а атомы других элементов (O, S, N), например

```
     \ /
      C
    /   \
 >C       C<
   |     |
   N     N
 /  \   /  \
      C
     / \
```

В углеродном скелете возможны три рода связи между атомами углерода: простая (одинарная), двойная и тройная, так как при соединении двух атомов углерода между собой каждый из них может затратить на эту связь по одной, по две и, наконец, по

три валентности. В соответствии с этим все соединения углерода делятся на две группы:

1. Насыщенные соединения, в которых связи между атомами углерода простые, как, например, в этане:

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & H & \\ & & | & & | & \\ H & - & C & - & C & - H \\ & & | & & | & \\ & & H & & H & \end{array}$$

Этан

2. Ненасыщенные, или непредельные, соединения, в углеродном скелете которых имеются многократные (неодинарные) связи. Эта группа делится в зависимости от характера многократной связи на:

1) этиленовые (олефиновые) соединения, если они содержат двойные связи, как, например, в этилене:

$$\begin{array}{ccc} H & & H \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & C=C & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ H & & H \end{array}$$

Этилен

2) ацетиленовые соединения, если эти связи тройные, как, например, в ацетилене:

$$H-C\equiv C-H$$

Ацетилен

Соединения с многократными связями носят название ненасыщенных, потому что они способны к реакциям присоединения по месту многократной связи. При этом тройная связь превращается в двойную, а двойная — в простую. Например, ацетилен присоединяет водород и превращается в этилен:

$$HC\equiv CH+H_2 \longrightarrow H_2C=CH_2.$$

Этилен, присоединяя водород, превращается в этан:

$$HC_2=CH_2+H_2 \longrightarrow H_3C-CH_3.$$

Этан — насыщенное соединение. Он предельно насыщен водородом и поэтому не может гидрироваться, т. е. присоединять водород. Только в особых условиях водород может реагировать с молекулой этана, но тогда произойдет резкое изменение в углеродном скелете, связь между атомами углерода совсем разорвется, в результате чего образуются две новые молекулы метана:

$$H_3C-CH_3+H_2 \longrightarrow 2CH_4.$$

Вот почему насыщенные соединения ациклического ряда называют также *предельными*.

В углеродном скелете могут быть одновременно и простые, и двойные, и тройные связи.

Среди органических соединений особое положение занимает ряд соединений, в углеродном скелете которых содержится *бензольное ядро*, т. е. замкнутый цикл из шести атомов углерода (шестичленный цикл) с чередующимися тремя простыми и тремя двойными связями (*ароматический*, или *бензольный*, ряд). Простейшим представителем этого ряда является углеводород бензол:

```
          H
          |
          C
        //  \
   H—C        C—H
      |       ||
   H—C        C—H
        \\  /
          C
          |
          H
```

Бензол

Разнообразие строения углеродного скелета выходит далеко за пределы приведенной классификации по рядам и группам в том отношении, что существуют соединения с признаками различных рядов и групп.

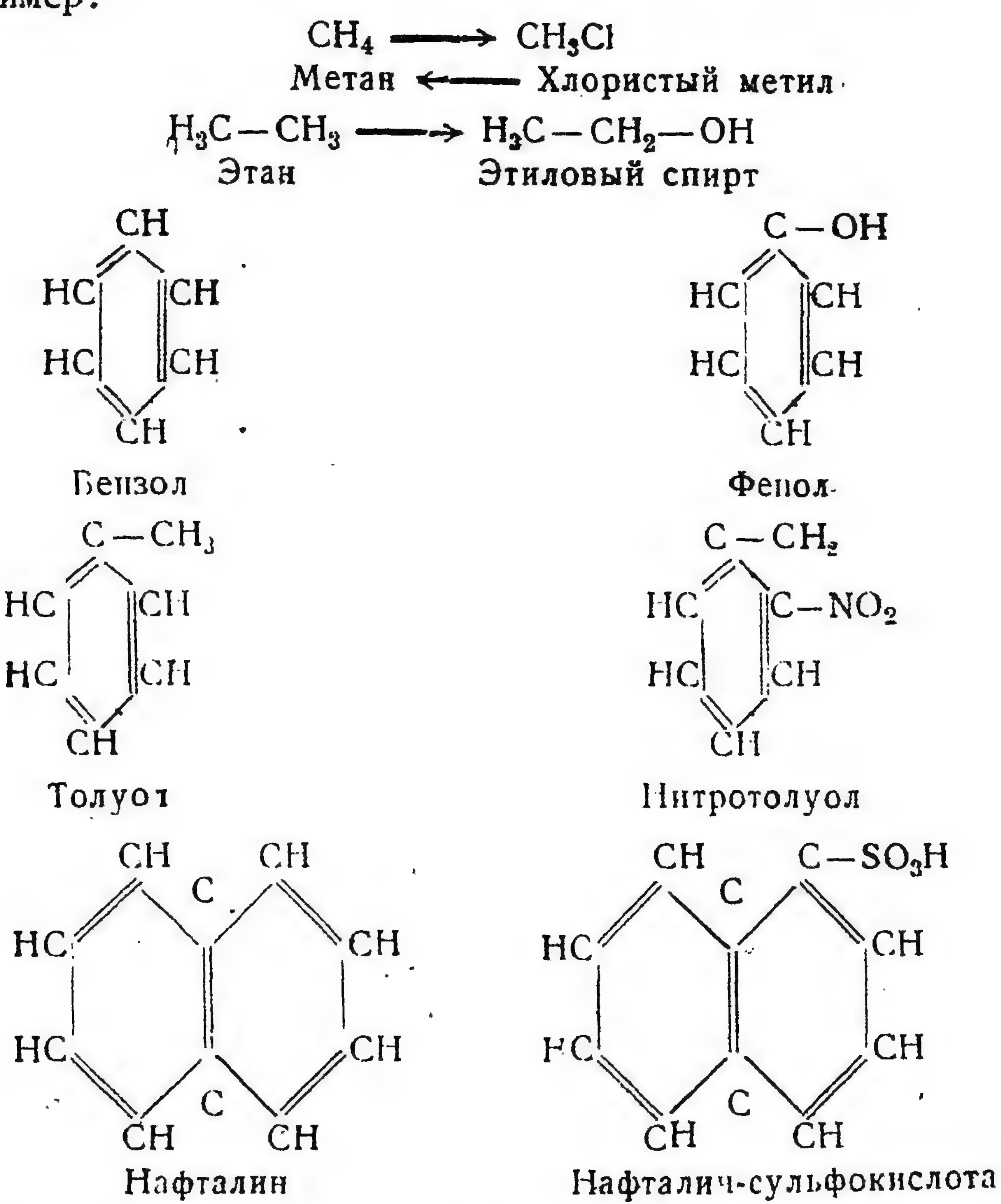
Валентности атомов углерода, не затраченные на связь с другими углеродными атомами, идут на связь с атомами водорода (и тогда получаются молекулы углеводородов) или же, помимо них, еще с атомами других элементов, как O, N, S, P (фосфор), галоиды фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), иод (I), металлы. Эти другие атомы и образуют *функциональные группы*. Иногда в состав последних входят и атомы углерода.

Различие в функциональной группе (химической функции) лежит в основе деления всех органических соединений на *классы*.

Углеводороды, в которых углеродный скелет присоединяет только атомы водорода, являются основным классом в органической химии. Атомы водорода представляют собой как бы простейшую функциональную группу; но, в отличие от других функциональных групп, водород является тем элементом, который насыщает почти всю массу свободных валентностей углеродного скелета во всех органических соединениях, оставляя на долю настоящих функциональных групп довольно ограниченное число валентностей углеродных атомов. Углеводороды рассматриваются

как основной класс соединений в органической химии еще и потому, что соединения других классов представляются производными углеводородов. Действительно, заменяя в молекуле углеводородов атомы водорода на функциональные группы, как галоиды, гидроксильная группа $-OH$, нитрогруппа $-N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$, аминогруппа $-N\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, сульфогруппа $-S\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ = O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, альдегидная группа $-C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \searrow O\end{smallmatrix}$, карбоксильная группа $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ и др., можно получить прочие классы органических соединений, соответственно галоидопроизводные: спирты (или фенолы — в ароматическом ряду), нитросоединения, амины, сульфокислоты, альдегиды, карбоновые кислоты и др.

Например:



С другими классами можно ознакомиться в любом курсе органической химии.

2. Гомологические ряды

Соединения одной и той же группы, ряда и класса, различающиеся между собой на группу атомов — CH_2 (гомологическую разность) в цепи (открытой или боковой), составляют один **гомологический ряд**. Каждый такой ряд имеет свою общую гомологическую формулу.

Покажем примеры гомологических рядов в классе углеводородов, ознакомление с которыми необходимо для выяснения химического состава нефти и моторного топлива.

Гомологический ряд образуют **насыщенные углеводороды ациклического ряда — метановые, или парафиновые (предельные), углеводороды**. Их гомологическая формула C_nH_{2n+2}, где n может быть любое целое число натурального ряда, начиная с 1 (т. е. 1, 2, 3, 4, 5, 6 и т. д.). Таким образом, получается ряд:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}
Метан	Этан	Пропан	Бутан	Пентан	Гексан

и т. д. (см. табл. 3).

Углеводороды ациклического ряда с одной двойной связью составляют другой **гомологический ряд этиленовых углеводородов, или олефинов, с общей формулой** C_nH_{2n}.

Образуется ряд:

C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}
Этилен (этен)	Пропилен (пропен)	Бутилен (бутен)	Амилен (пентен)	Гексилен (гексен)

и т. д. (см. табл. 6).

Гомологический ряд диолефинов (диенов) образуют углеводороды ациклического ряда с двумя двойными связями и общей формулой C_nH_{2n-2}. К этому ряду относятся, например,

$$H_2C=CH-CH=CH_2 \quad \text{и} \quad H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

Бутадиен (дивинил) и Изопрен

Дивинил (бутадиен) и изопрен являются исходными продуктами для получения синтетического каучука.

Углеводороды ациклического ряда с одной тройной связью дают новый **гомологический ряд ацетиленовых соединений с гомологической формулой** C_nH_{2n-2}:

C_2H_2	C_3H_4	C_4H_6
Ацетилен (этин)	Пропин	Бутин

и т. д. (см. табл. 7).

Насыщенные углеводороды изоциклического ряда (циклопарафины, нафтены, или полиметилены) составляют целую серию гомологических рядов, которые отличаются друг от друга характером цикла (трехчленный, четырехчленный, пятичленный, шестичленный и т. д.); но все эти ряды имеют для своих гомологических формул одно выражение C_nH_{2n}.

3. Изомерия

Разные гомологические ряды могут быть характеризованы одной и той же общей формулой. Следовательно, и члены этих рядов с одинаковым числом атомов углерода (n) будут иметь одну и ту же формулу (эмпирическую). Например, как мы видели выше, гомологические ряды циклопарафинов и ряд олефинов имеют одну и ту же формулу C_nH_{2n}. Ряды ацетиленовых углеводородов и диолефинов имеют также одну и ту же гомологическую формулу C_nH_{2n-2}.

Таким образом, одной и той же (эмпирической) формуле соответствуют соединения различного строения.

Возьмем частный случай: C_6H_{12}. Можно написать несколько соединений, относящихся к различным гомологическим рядам и содержащих 6 атомов углерода и 12 атомов водорода:

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

Гексилен
(гексен-1)

2)
```
        CH — CH2 — CH2 — CH3
       /  \
  H3C ———— CH2
```
Пропилциклопропан

3)
```
H2C ———— CH — CH2 — CH3
 |        |
H2C ———— CH2
```
Этилциклобутан

4)
```
H2C ———— CH — CH3
 |        |
H2C      CH2
   \    /
    CH2
```
Метилциклопентан

5)
```
      CH2
     /   \
  H2C     CH2
   |       |
  H2C     CH2
     \   /
      CH2
```
Циклогексан

Такие различные соединения, имеющие одну и ту же эмпирическую формулу (C_6H_{12}), т. е. содержащие в молекуле одно и то же количество атомов одних и тех же элементов, являются **изомерами**. Изомеры встречаются также в одном и том же гомологическом ряду. Например, приведенный выше гексилен имеет 13 изомеров. Чтобы не выписывать этих изомеров, приведем более простой случай бутилена C_4H_8, имеющего всего 3 изомера и относящегося к этому же ряду олефинов:

1) $CH_3-CH_2-CH=CH_2$

Бутилен
(бутен-1)

2) $CH_3-CH=CH-CH_3$

Псевдобутилен
(бутен-2)

3) $(H_3C)_2C=CH_2$

Изобутилен

(2-метил-пропен-1)

К одному и тому же ряду относятся три изомера предельного углеводорода пентана:

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

н. Пентан

2) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

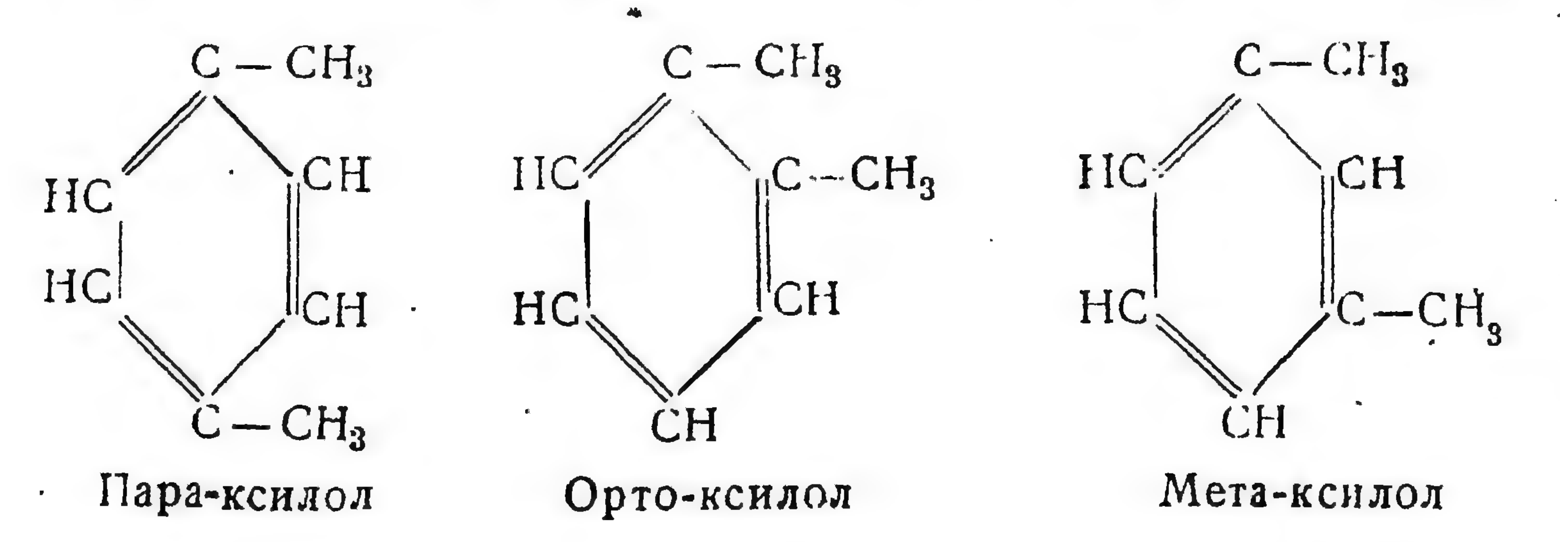
2-метилбутан

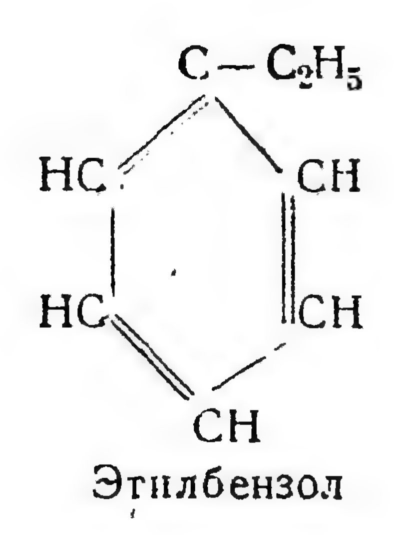
3) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

Неопентан

(2,2-диметилпропан)

В ароматическом ряду имеем изомеры для формулы C_8H_{10}:





Этилбензол

Изомерия органических соединений может быть обусловлена не только различием в строении углеродного скелета (число звеньев в цикле, разветвленность цепи, местонахождение многократной связи), как мы видели в вышеприведенных примерах, но и расположением функциональных групп. Например, для формулы C_3H_8O имеем:

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH \qquad CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Пропиловый спирт — Изопропиловый спирт

$$CH_3-CH_2-O-CH_3$$

Метилэтиловый эфир

Чем больше число атомов углерода в молекуле, тем больше число возможных изомеров (см. табл. 2).

4. Углеводороды нефти

Среди углеводородов нефти встречаются представители разных гомологических рядов. Почти в каждой нефти присутствуют:

1) парафиновые, или метановые, углеводороды;
2) циклопарафины, или нафтены;
3) ароматические углеводороды (ароматика);
4) непредельные ациклические и циклические, из них главным образом олефины.

Обычно преобладают парафиновые углеводороды (нефть парафинового основания), как, например, в пенсильванской нефти, или нафтеновые углеводороды (нефть нафтенового основания), например, в бакинской нефти. Случается, что нефть содержит парафиновые и нафтеновые углеводороды почти в равных количествах (нефть смешанного основания), например, нефть Огайо и Индианы.

Из членов гомологических рядов (гомологов) в нефти могут содержаться самые разнообразные, начиная с низших ($n = 1$, 2 и т. д.) и кончая очень тяжелыми, высокомолекулярными (n больше 50).

1. Парафиновые углеводороды

Этими углеводородами особенно богаты нефти пенсильванская, галицийская, грозненская, челекенская. Они представлены в нефти начиная с метана. Первые члены этого ряда от метана до бутанов (начиная с бутана возможна изомерия:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \quad и \quad CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3)$$

Бутан   Изобутан

являются при обычных условиях (атмосферном давлении и комнатной температуре) газами и находятся в нефти в растворенном состоянии. Эти же углеводороды, главным образом метан (иногда до 100%), входят в состав природных горючих газов, в частности газов нефтяных месторождений. Следующие гомологи от C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$ являются при обычных условиях жидкостями. Многие из них были найдены в нефти. Так, например, присутствие в нефти доказано для всех трех изомеров пентана C_5H_{12}, всех пяти изомеров гексана и др. Доказать наличие в нефти всех изомеров становится труднее, а затем и вовсе невозможным с переходом к более тяжелым гомологам, так как с увеличением числа атомов углерода в молекуле быстро увеличивается число изомеров (табл. 2).

Таблица 2

Число углеродных атомов в молекуле	Число изомеров углеводородов метанового ряда	Число изомеров углеводородов олефинового ряда
1	1	—
2	1	1
3	1	1
4	2	3
5	3	5
6	5	13
7	9	27
8	18	66
9	35	
10	75	
11	159	
12	355	
13	802	
14	1 858	
15	4 347	
16	10 359	
17	24 894	
18	60 523	

Парафиновые углеводороды, начиная с $C_{16}H_{34}$ и выше, уже представляют собой при обычных условиях твердые вещества. Их смесь находится в нефти в различных количествах и выделяется из нее в виде так называемого **твердого парафина**. Особенно богата твердым парафином галицийская нефть (до 12%), румынская (7%), некоторые сорта грозненской (до 7%), челекенская (4—5%). Бакинская нефть содержит его менее 1%. Из нефти (или продуктов ее переработки) выделены индивидуальные твердые парафины от $C_{23}H_{48}$ (плавится при температуре 48° С) до $C_{29}H_{60}$ (температура плавления 60—62° С). Из церезина выделены еще более тяжелые гомологи $C_{35}H_{72}$ (температура плавления 76° С). Отметим, что из одной разновидности твердого битума — озокерита (горного воска) с острова Челекена — выделен твердый углеводород с еще более высокой температурой плавления (93° С). Парафин тем дороже, чем выше температура его плавления.

В табл. 3 приводятся некоторые углеводороды парафинового ряда и их температуры кипения и плавления.

Таблица 3

Углеводороды ряда метана

Название	Химическая формула	Температура кипения	Температура плавления
Метан	CH_4	— 161,6	— 182,6
Этан	C_2H_6	— 88,5	— 172
Пропан	C_3H_8	— 42,2	— 187,1
н. Бутан	C_4H_{10}	— 0.5	— 135,0
Изобутан	C_4H_{10}	— 12,2	— 145,0
н. Пентан	C_5H_{12}	36,1	— 129,7
н. Гексан	C_6H_{14}	68,8	— 94,0
2-метилпентан	C_6H_{14}	60,2	— 153,7
3-метилпентан	C_6H_{14}	63,2	— 118,0
23-диметилбутан	C_6H_{14}	58,0	— 128,8
22-диметилбутан	C_6H_{14}	49,7	— 98,2
н. Гептан	C_7H_{16}	98,4	— 90,5
н. Октан	C_8H_{18}	125,6	— 56,8
н. Нонан	C_9H_{20}	150,7	— 53,7
н. Декан	$C_{10}H_{22}$	174,0	— 29,7
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	195,8	— 25,6
Додекан	$C_{12}H_{26}$	216,2	— 9,65
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	230	— 6
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	251	5,5
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	268	10
Гексадекан (цетан)	$C_{16}H_{34}$	280	18,1
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	309,7	36,4
Триконтан	$C_{30}H_{62}$	—	66
Пентаконтан	$C_{50}H_{102}$	—	92
Гептаконтан	$C_{70}H_{142}$	—	105

2. Нафтены, или полиметилены

Циклопарафины, или нафтеновые углеводороды, находятся в большом количестве в нефти бакинских, некоторых галицийских, японских и других месторождений. Доказано наличие в нефти нафтенов с пятичленными и шестичленными циклами (пентаметилены и гексаметилены)[1], как, например:

H_2C — CH_2, H_2C, CH_2, CH_2

Пентаметилен (циклопентан)

H_2C — $C\langle^{H}_{CH_3}$, H_2C, CH_2, CH_2

Метилциклопентан

H_2C — $C\langle^{H}_{C_2H_5}$, H_2C, CH_2, CH_2

Этилциклопентан

CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2

Гексаметилен (циклогексан)

$C\langle^{H}_{CH_3}$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2

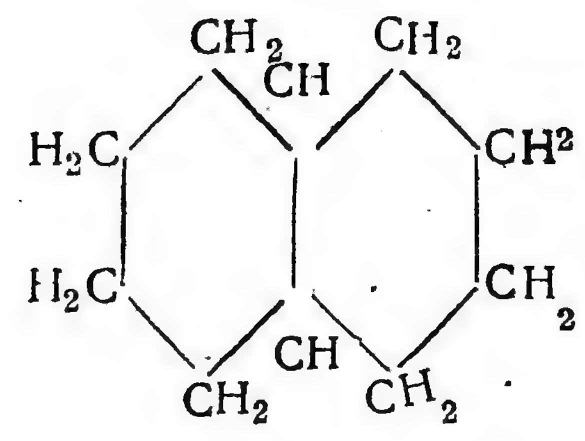
Метилциклогексан

$C\langle^{H}_{C_2H_5}$, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2

Этилциклогексан

а также полинафтенов, т. е. соединений с несколькими циклами.

В качестве примера полинафтена можно привести декалин (декагидронафталин):



В декалине, так же как и в нафталине, из которого он может быть получен путем присоединения 10 атомов водорода, мы имеем примеры соединений с конденсированными ядрами, т. е. соединений, в которых два цикла имеют два (и больше) общих

---

[1] Если от метана отнять два атома водорода, остается двухвалентная группа — метилен-CH_2. Упомянутые углеводороды называются также полиметиленами, потому что все звенья в цикле представляют собой метиленовые группы.

углеродных атома. Нафталин является простейшим соединением в ароматическом ряду с конденсированными бензольными ядрами.

Развитию химии нафтенов, а также химии нефти вообще, способствовали научные исследования выдающихся русских химиков (Марковников, Зелинский, Бейльштейн и др.). В табл. 4 приводятся некоторые нафтеновые углеводороды и их температуры кипения.

Таблица 4

Нафтеновые углеводороды

Название	Химическая формула	Температура кипения
Циклопентан	C_5H_{10}	49,5
Циклогексан	C_6H_{12}	80,8
Метилциклопентан	C_6H_{12}	71,9
Этилциклопентан	C_7H_{14}	104
1.1-диметилциклопентан	C_7H_{14}	87,5
Метилциклогексан	C_7H_{14}	100,8
Циклогептан	C_7H_{14}	118
1.3-диметилциклогексан	C_8H_{16}	120,3
Этилциклогексан	C_8H_{16}	131,8

3. Ароматические углеводороды

Ароматика находится во всех нефтях в небольших количествах. В большем количестве она содержится в грозненской, майкопской, бинагадинской и особенно чусовской нефтях. Так, в чусовской нефти во фракции, выкипающей в температурном интервале 60—95° С, содержится 20%, а во фракции 60—150°—даже 51% ароматических углеводородов. В газолиновой фракции нефти с острова Суматра содержится до 35%, а в той же фракции нефти с острова Борнео — 25—40% ароматики. Из нефти острова Борнео оказалось выгодным извлекать в заводских масштабах толуол, весьма важный для военных целей. Толуол является исходным продуктом для производства мощного взрывчатого вещества тротила (тринитротолуола).

C—CH_3; HC, CH; HC, CH; CH → C—CH_3; O_2N—C, C—NO_2; HC, CH; C—NO_2

Толуол → Тринитротолуол (тротил)

В тяжелом бензине румынской нефти содержится 24% ароматики.

Из ароматических углеводородов в нефти найдены бензол, толуол, все три изомера ксилола, нафталин, метилнафталин и др.

Важнейшие ароматические углеводороды и их температуры плавления и кипения приведены в табл. 5.

Таблица 5

Углеводороды ароматического ряда

Название	Химическая формула	Температура кипения	Температура плавления
Бензол	C_6H_6	80,1	5,4
Толуол	C_7H_8	110,6	
Этилбензол	C_8H_{10}	136,2	
Параксилол	C_8H_{10}	138,4	15
Метаксилол	C_8H_{10}	139,2	— 54
Ортоксилол	C_8H_{10}	144,4	— 28
Изопропилбензол	C_9H_{12}	152,4	
1, 3, 5-триметилбензол (мезитилен)	C_9H_{12}	164,4	
1, 2, 4-триметилбензол (псевдокумол)	C_9H_{12}	169,2	
1, 2, 3-триметилбензол (гемимелитол)	C_9H_{12}	176,1	

4. Непредельные углеводороды

Олефины находятся в нефти в небольших количествах. Это, повидимому, объясняется весьма большой реакционной способностью этих соединений, их ненасыщенным характером, делающим их нестойкими и склонными к ряду химических превращений. Они легко окисляются под действием кислорода (воздуха), уплотняются или полимеризуются в высокомолекулярные вещества характера асфальта и смол. Нефти, содержащие в большом количестве подобные асфальтовые вещества, носят название нефтей асфальтового основания.

Ацетиленовые углеводороды встречаются в нефти еще реже, чем олефины. В табл. 6 приводятся некоторые олефиновые углеводороды, а в табл. 7 — ацетиленовые углеводороды и их температуры кипения и плавления.

Таблица 6

Углеводороды этиленового ряда

Название	Химическая формула	Температура кипения	Температура плавления
Этилен (этен)	C_2H_4	— 102,4	— 169,4
Пропилен (пропен)	C_3H_6	— 47,7	— 185
Бутилен (бутен)	C_4H_8	— 6,5	
Изобутилен	C_4H_8	— 6,6	— 140,7
Псевдобутилен	C_4H_8	0,0	— 127
Пантен-1 (амилен)	C_5H_{10}	30,1	
3-метилбутен-1	C_5H_{10}	20,1	
Пентен-2	C_5H_{10}	36	— 140
2-метилбутен-1	C_5H_{10}	31	
2-метилбутен-2	C_5H_{10}	38,6	
Гексен-1	C_6H_{12}	63,5	— 138
Гептен-1	C_7H_{14}	93,1	— 119,1
Октен-1	C_8H_{16}	122,5	
Нонен-1	C_9H_{18}	146	
Децен-1	$C_{10}H_{20}$	171	
Ундецен-1	$C_{11}H_{22}$	189	
Додецен-1	$C_{12}H_{24}$	213	— 31
Тридецен-1	$C_{13}H_{26}$		— 13
Тетрадецен-1	$C_{14}H_{28}$		— 12
Пентадецен-1	$C_{15}H_{30}$		— 3
Гексадецен-1 (цетен)	$C_{16}H_{32}$		4,0
Гептадецен-1	$C_{17}H_{34}$		11,2
Октадецен-1	$C_{18}H_{36}$		18
Докозен-1	$C_{22}H_{44}$		41
Октакозен-1	$C_{28}H_{56}$		56

Таблица 7

Углеводороды ацетиленового ряда

Название	Химическая формула	Температура кипения	Температура плавления
Ацетилен (этин)	C_2H_2	— 81,8	— 83
Пропин	C_3H_4	— 23,3	— 101,5
Бутин-1	C_4H_6	8,6	— 122,5
Пентин-1	C_5H_8	39,7	— 98
Гексин-1	C_6H_{10}	72	— 124
Гептин-1	C_7H_{12}	99,6	— 80
Октин-1	C_8H_{14}	126	— 80
Нонин-1	C_9H_{16}	151	— 65
Децин-1	$C_{10}H_{18}$	181	— 36
Гексадецин-1	$C_{16}H_{30}$		15

5. Прочие соединения нефти

Как уже указывалось выше, нефть содержит примесь химических соединений, в состав которых входят кислород, сера и азот. Из кислородсодержащих необходимо отметить нафтеновые кислоты, т. е. соединения, относящиеся к изоциклическому ряду и классу карбоновых кислот; далее, асфальтовые и смолистые вещества и, наконец, вещества фенольного характера, т. е. ароматические соединения с гидроксильной группой в бензольном ядре. Серосодержащие соединения нефти относятся к классу сульфидов и другим классам, имеющим в своей функциональной группе серу. Особенно богаты серой уральские нефти: ишимбаевская содержит ее 3%, чусовская—5,5%. Большое количество серы также в калифорнийской (до 4%) и мексиканской нефти (до 4,6%). Бакинская нефть содержит серы только 0,2%, а майкопская — 0,07% — 0,09%.

Азот содержится в нефти в виде органических азотистых оснований типа аминов. Азотом богаты техасские, японские и особенно калифорнийские (до 2,3%) нефти.

Чем тяжелее нефть (чем больше ее удельный вес), чем она темнее, менее прозрачна и более вязка, тем меньше в ней легких частей (фракций) и выше содержание кислородных, сернистых и азотистых соединений.

Глава 4

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Как видно из вышеизложенного, нефть представляет собой в основном сложную смесь углеводородов различных групп и рядов и различного размера молекулы (молекулярного веса). Их температуры кипения лежат в весьма широких пределах. Разделить нефть на отдельные индивидуальные химические соединения пока не представляется возможным. Только в отдельных случаях удается после затраты большого труда выделить отдельные химические индивидуумы или смесь нескольких, весьма близких по своим свойствам индивидуальных углеводородов. Особенно трудно их выделять из высших фракций (для высших гомологов), потому что, как мы знаем, с увеличением молекулярного веса гомолога растет число его изомеров, мало отличающихся друг от друга как своими физическими свойствами (температуры плавления и кипения и т. д.), так и химическими реакциями.

Первая и одна из основных задач нефтеперерабатывающей промышленности заключается в разделении нефти (после ее осво-

бождения от примеси воды и солей) на ряд фракций, кипящих в определенном интервале температур и представляющих собой более или менее однородные продукты. Последние применяются, после соответствующей очистки, для практических целей, в частности в качестве топлива для моторов внутреннего сгорания.

Разделение нефти на фракции осуществляется методом *прямой гонки* (*фракционированной перегонкой*).

Второй важной и сложной задачей нефтеперерабатывающей промышленности является очистка нефтяных продуктов прямой гонки от различных примесей, как, например, сернистых, кислородных, азотистых и других соединений, понижающих качества этих продуктов. Эта задача решается путем применения целого ряда методов очистки нефти и ее продуктов, из которых большое значение имеют методы химической очистки. Размер настоящего очерка не разрешает нам останавливаться на описании способов очистки нефти и ее продуктов. Интересующиеся этим вопросом могут ознакомиться с ним в специальной литературе.

1. Прямая гонка нефти

Всякое индивидуальное химическое соединение в жидком состоянии в большей или меньшей степени испаряется. Пар, в свою очередь, конденсируется в жидкость. Когда эти два противоположных процесса происходят в равной степени, наступает состояние равновесия. Пар имеет определенную упругость (давление), величина которой зависит от температуры. Упругость пара над жидкостью растет с увеличением температуры. Жидкость можно нагреть до такой температуры, при которой упругость паров над нею становится равной внешнему давлению. Тогда жидкость начинает кипеть, т. е. переходит в парообразное состояние. Температура, при которой упругость пара над жидкостью равна атмосферному давлению, или давлению 760 мм ртутного столба, называется *температурой кипения*. Понятно, что если искусственно понизить внешнее давление (создать вакуум) над жидкостью, то она станет кипеть при более низкой температуре. На этом и основана перегонка в вакууме, т. е. превращение вещества в пар путем нагревания при пониженном давлении, а следовательно, и при более низкой температуре, чем его обычная температура кипения (при атмосферном давлении). Перегонка в вакууме имеет большое значение, когда имеют дело с высокомолекулярными веществами, обладающими высокой температурой кипения. Подобные вещества обычно химически разлагаются под действием тепла, что и происходит при их нагревании до температуры кипения. Если желают такие соединения превращать в пар без разложения, необходимо применять

вакуум. Тогда кипение наступает при более низкой температуре, что и предохраняет вещество от разложения. Упругость пара над смесью двух не растворяющихся одна в другой (несмешивающихся) жидкостей больше, чем упругость пара каждой жидкости, составляющей смесь (компонента), при той же температуре. Это объясняется тем, что упругость пара над подобной смесью является суммой величин упругости пара, приходящихся на долю каждого компонента (парциальных давлений), причем парциальное давление компонента в смеси равно упругости пара этого же компонента, находящегося отдельно, в чистом виде, при той же температуре. Следовательно, упругость пара смеси при нагревании станет равной внешнему давлению при более низкой температуре, чем упругость пара каждого компонента, взятого отдельно. Поэтому смесь будет кипеть при более низкой температуре, чем каждый из ее компонентов. На этом основана перегонка с водяным паром. Как и перегонка в вакууме, она применяется при перегонке высококипящих веществ для предотвращения их теплового (термического) разложения. Если вещество практически нерастворимо в воде, к нему при перегонке прибавляют водяной пар. Этим повышается упругость пара смеси, чем и достигается кипение при более низкой температуре. Получающийся при кипении пар содержит перегоняемое вещество и воду. После конденсации (сжижения) пара охлаждением вода легко отделяется от вещества, так как по условию они взаимно не смешиваются.

Разделение смеси двух растворяющихся одна в другой (смешивающихся) и кипящих при разных температурах жидкостей на отдельные компоненты производится фракционированной перегонкой (дробной дистилляцией). Она основана на том, что пар содержит относительно большее количество более летучего компонента (т. е. компонента с меньшей температурой кипения), чем жидкая смесь, с которой он находится в равновесии при температуре кипения. Обогащение пара летучим компонентом тем больше, чем более летуч этот компонент по сравнению с другим. Следовательно, при нагревании смеси взаимно растворяющихся жидкостей до температуры кипения получается пар, обогащенный более летучим, и жидкий остаток, обогащенный менее летучим компонентами. Если пар отделить от жидкого остатка и весь его сконденсировать охлаждением, то получится новая жидкая смесь, которая содержит больше более летучего компонента и поэтому начинает кипеть при более низкой температуре, чем первая, исходная смесь. Пар, который находится в равновесии с новой жидкой смесью при температуре кипения, в свою очередь, еще богаче более летучим компонентом. С дру-

гой стороны, при продолжении перегонки первого жидкого остатка, в нем будет накапливаться менее летучий компонент. Подобное постепенное накопление более летучего компонента в паре и менее летучего в жидком остатке путем испарения и сжижения в конечном итоге приводит к разделению смеси на отдельные ее составляющие.

Интересно отметить, что существуют так называемые азеотропные смеси, которые характеризуются одним и тем же составом пара и жидкой смеси, находящихся в равновесии при температуре кипения. Понятно, что их нельзя разогнать при этих условиях на компоненты. Этого, однако, можно достигнуть, если производить перегонку при другом давлении. Описанный выше принцип разделения двух смешивающихся жидкостей применим и для более сложных смесей, как, например, нефть.

В нефтяной промышленности раньше применяли для прямой гонки нефти батареи из последовательно соединенных кубов. Температура по кубам последовательно нарастала. В соответствии с этим состав пара и жидкости при прохождении нефти в системе непрерывно менялся. Из каждого куба отгонялся дестиллат (отгон) с определенным интервалом температуры кипения, который повышался от куба к кубу.

В настоящее время кубовые батареи почти всюду заменены трубчатыми установками, в основе действия которых лежит процесс одновременного и однократного испарения всей части нефти, подлежащей быть в отгоне. Исходный продукт (нефть) нагревается в трубчатом нагревателе до температуры, соответствующей полному отгону всех дестиллатов. Отделение паров от жидкости производится только после достижения этой предельной температуры. Далее происходит разделение на фракции путем ректификации в колонне или методом фракционной конденсации.

При прямой гонке нефти, особенно высококипящих фракций, во избежание термического разложения применяют методы перегонки в вакууме и с водяным паром, а также их комбинацию. Пропускание перегретого пара через нефть во время кипения способствует ее испарению, так как пузыри пара увеличивают поверхность испарения. Кроме того, они препятствуют перегреву нефти у стенок аппарата и ее термическому разложению.

2. Продукты прямой гонки нефти

Основные продукты, получаемые из нефти в результате фракционированной перегонки, обычно характеризуются пределами температур кипения. Наиболее легкая часть нефти носит название бензина. Верхний температурный предел бензиновой фракции

обычно принимают равным 150° С. Однако в последнее время часто его подымают до 215 и даже 225°. Бензин подразделяется на легкий бензин, называемый еще газолином, или петролейным эфиром, с интервалом температуры кипения 40—70°, средний бензин — 70—120° и тяжелый бензин (лигроин) — 120—150°. Все виды бензина являются моторным топливом для двигателей внутреннего сгорания.

Следующей за бензиновой фракцией является керосиновая, с интервалом 150—300°. В настоящее время фракцию 150—210° часто принято считать тяжелым бензином, фракцию 180—270° — керосином и фракцию 270—300° — газойлем. Керосин раньше применялся исключительно как осветительное масло. В настоящее время электрическое освещение в сильной степени вытеснило керосиновое. В некоторых странах керосин нашел применение в качестве тракторного горючего.

Фракции выше 300° обычно перегоняются с перегретым водяным паром или в вакууме. Они представляют собой, во-первых, легкие масла — соляровые масла, газойль, идущие как топливо для дизельных моторов, во-вторых, смазочные масла — веретенное, машинное, цилиндровое,— применяемые для смазывания трущихся частей механизмов.

Из твердых веществ, добываемых из нефти, отметим вазелин, идущий на изготовление мазей, смазочных средств и помад, и твердый парафин, применяемый в производстве свеч, непромокаемых тканей, а сорта с более высокой температурой плавления — для изготовления электрических изоляторов.

Нефтяные остатки от перегонки — нефтяной пек, нефтяные смолы и асфальты (гудрон) — идут на асфальтирование (гудронирование) мостовых и дорог (автодороги). Остаток нефти после отгонки бензиновой, лигроиновой и керосиновой фракций носит название мазута. Мазут раньше (а также отчасти и сейчас) сжигался в топках под котлами.

3. Моторное топливо

Нами уже отмечалось, что в первый период существования нефтеперерабатывающей промышленности целевым продуктом являлись осветительные масла — керосин, а затем также смазочные масла, получаемые после переработки мазута. Однако появление в начале XIX в. двигателя внутреннего сгорания и его применение в автотранспорте, а затем и в авиации выдвинули на первый план из всех нефтяных продуктов бензин. С этого времени основной целью нефтеперерабатывающей промышленности стало сначала увеличение количества, а затем и повышение качества бензина как

основного вида моторного топлива в двигателях внутреннего сгорания. Увеличение количества бензина шло сначала по линии роста добычи нефти и максимального извлечения из нее бензиновой фракции. Более полного выделения готового бензина из нефти можно было достигнуть путем усовершенствования нефтеперегонной аппаратуры и замены кубовых батарей трубчатыми установками с ректификационными колоннами, теплообменниками, конденсаторами, холодильниками и поглотительными установками. Кроме того, добычу естественного бензина можно было увеличить другим путем. Бензин находится в природе в значительных количествах в парообразном состоянии в некоторых нефтяных газах, называемых поэтому «влажными», в отличие от «сухих» газов, как сураханский или питтсбургский, содержащих только низшие гомологи углеводородов: метан (иногда до 80—90%) и немного этана. Путем сжатия и охлаждения, поглощения жидкими растворителями, как масло (абсорбция), или пористыми поверхностями твердых тел, как активированный уголь (адсорбция), такой бензин извлекается из «влажных» нефтяных и других природных газов под названием газолина. В Америке — стране, богатой нефтяными и другими природными газами, бензин из газов занимает видное место в бензиновой продукции.

Все эти «физические» методы увеличения ресурсов бензина, однако, не в состоянии настолько увеличить его количество, чтобы покрыть все нарастающую потребность в нем, и особенно потребность военного времени. Это объясняется тем, что сама по себе бензиновая фракция составляет сравнительно небольшую часть нефти (5—20%). Ее количество не превосходит в большинстве нефтей 25%, если даже считать ее верхним температурным пределом 225°. Таким образом, свыше 75% нефти представляют собой тяжелые фракции и остатки, которые в таком виде, в каком они получаются после прямой гонки, не могут служить моторным топливом. Увеличение запасов бензина путем повышения количества перерабатываемой нефти поэтому становится нерентабельным. Этот путь привел бы к накоплению огромных количеств не имеющих применения тяжелых нефтяных продуктов и чрезвычайному вздорожанию самого бензина. Потребность же в нем значительно превосходит потребность в остальных нефтяных продуктах. Так, в США распределение нефтепродуктов по потреблению следующее (см. табл. на стр. 32).

Проблему количества моторного топлива можно было разрешить только путем превращения тяжелых частей нефти в бензин, т. е. применением химических методов переработки нефти. Результаты привлечения химии к нефтеперерабатывающей промышленности сказались в непрерывном росте выхода бензина, т. е.

	1938 г.		1939 г.		1941 г.[1]	
	млн. т	%	млн. т	%	млн. т	%
Бензин	73,2	55,0	77,8	53,2	90,3	53,1
Керосин и газойль	16,4	12,3	19,4	13,2	24,8	14,6
Смазочные масла	3,0	2,2	3,3	2,6	3,8	2,2
Нефтяные остатки (топливо) .	40,6	30,5	45,2	31,0	51,1	30,1

его количества, получаемого на одно и то же количество исходной нефти. Если, например, в 1909 г. из нефти получалось по объему 11% бензина, то уже в 1930 г. его выход повысился до 47%.

Проблема моторного топлива, помимо количественной стороны, имеет и качественную сторону. Особенно резко стал вопрос о качестве моторного топлива в самый последний период развития нефтеперерабатывающей промышленности. Отметим, что повышенные требования предъявляются сейчас не только к бензину, но и к другим нефтяным продуктам, применяемым для тех или других целей в моторах внутреннего сгорания. Как пример можно привести авиационные и тракторные смазочные масла.

Одним из современных требований к смазочным маслам является отсутствие в них смол, дающих нагар в моторе. Поэтому, если масла из нефти парафинового основания, следовательно, не содержащей смол или содержащей их в малом количестве, могут иметь характер остаточных масел, т. е. получаться в остатках от перегонки с водяным паром, то масла из нефти нафтенового (или асфальтового) основания обязательно должны быть дестиллатными маслами, т. е. получаться в дестиллате при перегонке мазута в вакууме. Смазочные масла не должны содержать и твердого парафина, сильно повышающего их температуру плавления. Особенно важно, чтобы изменение температуры не влияло резко на вязкость, иначе говоря, смазочное масло должно обладать высоким «индексом вязкости».

Жидкого топлива во много раз больше потребляется в моторе, чем смазочных масел. Поэтому все более и более нарастающие требования, предъявляемые к моторному топливу, приковывают главное внимание не только руководителей нефтяной промышленности, но и военных ведомств и особенно военно-авиационных кругов.

Из всех свойств моторного топлива самыми важными являются его антидетонационные свойства, т. е. его стойкость в отношении детонации в моторе внутреннего сгорания.

[1] Ориентировочная оценка.

ДЕТОНАЦИЯ В ДВИГАТЕЛЯХ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

1. Карбюраторный двигатель

Двигатель внутреннего сгорания относится к разряду тепловых двигателей, превращающих подводимую к ним тепловую энергию в механическую работу. Из подводимой энергии только часть превращается в полезную работу. Эта часть и выражает термический коэфициент полезного действия (к. п. д.) двигателя. В двигателе внутреннего сгорания энергия подводится в виде топлива, которое, сгорая в моторе, выделяет тепловую энергию. Предварительно пары моторного топлива смешиваются в карбюраторе с воздухом в почти теоретическом отношении. Это значит, что к парам горючего прибавляется столько воздуха, чтобы количество содержащегося в нем кислорода было равно тому, которое требуется по химическому уравнению для полного сгорания топлива, т. е. для его полного превращения в углекислый газ (CO_2) и воду (H_2O). Такая смесь паров горючего с воздухом (рабочее тело) засасывается из карбюратора в цилиндр двигателя поршнем, а затем им же сжимается в цилиндре. При максимальном сжатии производится зажигание горючей смеси с помощью запальной свечи (электрической искры). Происходит быстрое сгорание, сопровождающееся мгновенным нагреванием, вследствие чего рабочее тело расширяется и гонит поршень в обратную сторону.

Степень объемного сжатия и расширения рабочего тела имеет большое значение, так как с увеличением степени сжатия растут коэфициент полезного действия (к. п. д.) и мощность двигателя.

Зависимость к. п. д. от степени сжатия подчиняется следующему закону:

$$\rho = 1 - \frac{1}{\Sigma^{\gamma-1}},$$

где ρ — к. п. д.;

Σ — степень объемного сжатия;

γ — постоянная (близкая к отношению теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме и равная приблизительно 1,4).

Как видно из приведенного выражения, когда γ больше 1, ρ увеличивается с увеличением Σ. Следующие данные показывают, как меняется к. п. д. от степени сжатия:

	Степень сжатия						
	4,5	5	6	7	8	9	10
К. п. д.	0,460	0,483	0,520	0,550	0,574	0,544	0,611

Отсюда понятно стремление повысить степень сжатия в цилиндре.

Так, например, средняя степень сжатия в двигателях автомашин, производимых в США, менялась следующим образом:

	Год														
	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939	1940	1941
Степень сжатия . . .	4,55	4,86	4,99	5,15	5,23	5,29	5,57	5,72	5,98	6,14	6,25	6,32	6,32	6,41	6,66

Увеличение степени сжатия, однако, связано с явлением, которое его же и ограничивает. Это — детонация в двигателе внутреннего сгорания.

С внешней стороны детонация проявляется в резком ударе (стуке) по металлу цилиндра двигателя. Это явление имеет взрывной характер и заключается в нарушении нормальной скорости сгорания топлива в сторону сильного его ускорения. Причина его до сих пор окончательно не выяснена, хотя для него и выдвинут целый ряд объяснений. Наиболее вероятным из них является теория перекисей, приписывающая детонацию взрыву весьма неустойчивых органических перекисей, которые образуются при сгорании топлива в моторе.

Детонация оказывает вредное действие на материальную часть двигателя и не дает возможности использовать полную его мощность.

Оказывается, что увеличение степени сжатия больше некоторого определенного предела влияет на моторное топливо таким образом, что последнее приобретает склонность к детонации. Этим и объясняется, почему основным критерием моторного качества топлива в настоящее время являются его антидетонационные свойства. Чем выше антидетонационные свойства моторного горючего, тем большую степень сжатия оно допускает и, следовательно, тем больше к. п. д. и мощность. Эти свойства моторного топлива приобретают особое значение во время войны, когда экономия топлива и повышение мощности мотора являются решающими факторами в успехе авиации и других видов вооору-

жения. Рост мощности мотора и экономии топлива с увеличением его антидетонационных свойств виден из данных табл. 8.

Таблица 8

Влияние увеличения октановых чисел на мощность и расход горючего (для авиамотора Pegasus, Bristol)

Октановые числа горючего	Эффективная мощность в л. с.	Вес мотора на л. с. в кг	Расход горючего в л	
			на силу-час при нормальной мощности	в час при крейсерской мощности 400 эффект. л. с.
73	600	0,77	0,27	106
84	650	0,72	0,25	91,6
87	670	0,70	0,23	87,1
100	700	0,63	0,19	75,7

2. Антидетонационные свойства топлива карбюраторного двигателя

Антидетонационные свойства моторного топлива могут меняться в зависимости от конструкции и условий работы двигателя. Здесь играют роль такие факторы, как, например, температура и давление в камере сгорания (цилиндре), ее размеры, расположение запальных свеч, характер движения газов в камере (завихрение), число оборотов в минуту и т. д. Поэтому тип двигателя, на котором определяют антидетонационные свойства топлива, и методы этого определения должны быть строго стандартизованы. Само определение производится путем постепенного повышения степени сжатия до критической, когда наступает детонация. Таким образом находят наивысшую полезную степень сжатия.

Для сравнения антидетонационных свойств топлив между собой необходимо принять какое-нибудь из них в качестве эталона и по нему составить определенную шкалу.

В настоящее время повсюду принята октановая шкала, а эталонным топливом являются смеси двух индивидуальных углеводородов:

нормального гептана

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

и изооктана (2,2,4-триметилпентана)

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Антидетонационные свойства по этой шкале выражаются октановым числом (о. ч.). Октановое число обозначает содержание в объемных процентах изооктана в его смеси с нормальным гептаном, которая имеет те же антидетонационные свойства, что и испытуемое моторное топливо. Нормальный гептан обладает очень низкими антидетонационными свойствами, и его о. ч. принимается равным нулю. Изооктан, наоборот, своими высокими антидетонационными свойствами превосходит почти все практически применяемые моторные топлива, и его о. ч. принято равным 100. Для любого моторного топлива, которое не лучше изооктана и не хуже гептана, можно составить смесь изооктана и гептана с таким же октановым числом.

Испытание антидетонационных свойств углеводородов различных групп и рядов показало, что химическая структура и размер молекулы сильно влияют на стойкость соединения в отношении детонации.

Наивысшие о. ч. имеют ароматические углеводороды (100 и выше), причем у гомологов бензола, как правило, о. ч. больше, чем у самого бензола, и тем больше, чем больше боковых цепей содержится в молекуле и чем больше степень их разветвленности. Бензол выдерживает степень сжатия 15 не детонируя.

Нормальные парафиновые углеводороды имеют бо́льшую склонность к детонации, чем прочие углеводороды, причем у них о. ч. понижаются с удлинением цепи. Разветвленные парафиновые углеводороды имеют лучшие антидетонационные качества, чем их нормальные изомеры, и тем лучшие, чем больше они разветвлены и, в частности, чем больше в молекуле имеется метильных групп—CH_3.

Октановые числа олефинов выше, чем у соответствующих предельных, а зависимость о. ч. от структуры такая же, как у последних, т. е. они растут с увеличением степени разветвления углеродного скелета. Олефины с прямой цепью тем труднее детонируют, чем ближе к середине молекулы расположена двойная связь.

Октановые числа нафтеновых углеводородов больше, чем у парафиновых с тем же числом атомов углерода, и увеличиваются с уменьшением молекулярного веса. Из двух нафтенов с одинаковым числом атомов углерода в боковых цепях имеет большее о. ч. тот, у которого цепей больше. Ненасыщенные нафтены имеют большее о. ч., чем соответствующий циклопарафин. При переходе от нафтена (шестичленного) к соответствующему ароматическому углеводороду путем отнятия водородных атомов (дегидрогенизации):

$$\underset{\text{Циклогексан}}{C_6H_{12}} \longrightarrow \underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + 3H_2$$

о. ч. повышается.

Отметим, что бензины прямой гонки имеют сравнительно низкие о. ч.

Несмотря на расширение наших знаний за последнее время об антидетонационных свойствах индивидуальных углеводородов разных групп и рядов, вычисление о. ч. смесей по их химическому составу очень затруднительно. Однако можно предвидеть, что бензины, содержащие большое количество ароматики и непредельных углеводородов, будут иметь более высокое о. ч., чем бензины прямой гонки нефти парафинового основания. Или что при всех прочих равных условиях бензины, содержащие парафины изостроения (разветвленные), будут иметь более высокое о. ч., чем бензины, составленные из нормальных парафинов. Следовательно, повышение о. ч. топлива может быть осуществлено искусственным повышением содержания углеводородов, имеющих большее о. ч., например ароматики, олефинов, нафтенов и парафинов изостроения. Это достигается также прибавлением к топливу индивидуальных углеводородов, как бензол (в Германии), изооктан (в США) и т. п.

3. Антидетонаторы

Существуют органические соединения других классов, помимо углеводородов, прибавление которых к топливу даже в незначительных количествах вызывает сильное повышение о. ч. Эти соединения носят название антидетонаторов.

Наиболее сильным антидетонатором является тетраэтилсвинец (ТЭС), имеющий формулу $Pb(C_2H_5)_4$. Это вещество относится к классу металлорганических соединений, т. е. соединений, в которых металл (в данном случае свинец Pb) непосредственно связан с углеродным атомом. ТЭС примешивается к моторному топливу в виде смеси, называемой этиловой жидкостью и содержащей, помимо ТЭС, еще галоидопроизводные—дибромэтилен, монохлорнафталин или этилендихлорид и красную анилиновую краску. При употреблении одного ТЭС происходит порча частей мотора — цилиндра, поршня, клапанов — вследствие отложения на них металлического свинца при сгорании топлива. Поэтому к ТЭС прибавляют галоидопроизводное, превращающее свинец в легко испаряемые

галоидные соединения свинца, которые улетучиваются с выхлопными газами. Примерный состав этиловой жидкости, применяемой в США, следующий (в объемных процентах):

Тетраэтилсвинец	63,3
Этиленбромид	25,74
Этилендихлорид	8,73
Красная анилиновая краска и другие примеси	2,23

Если прибавлять равные количества ТЭС к разным сортам топлива, их антидетонационные качества повышаются не в равной степени. Это свойство горючего различно относиться к ТЭС, как антидетонатору, обозначается как «**приемистость к ТЭС**». Оно возрастает у всех групп и рядов углеводородов с удлинением парафиновых цепей. Из рядов углеводородов наибольшую приемистость к ТЭС имеют парафины, далее, в нисходящем порядке, следуют олефины с двойной связью у конца цепи (α-олефины), затем гомологические ряды циклопентана и циклогексана. Наименьшую приемистость к ТЭС имеет ароматика.

Бензины прямой гонки имеют довольно хорошую приемистость к ТЭС, которая улучшается с увеличением летучести бензина. Обычно прибавляется на 1 л горючего 0,5 — 3 мл (миллилитра) этиловой жидкости. Так, прибавление 1 мл этиловой жидкости на 1 л грозненского бензина прямой гонки повышает о. ч. на 20 — 22, а бакинского — на 13 — 14 единиц (пунктов).

Эффективность ТЭС увеличивается при повышении температуры в двигателе, причем значительно больше, чем эффективность бензола или изооктана, прибавляемых к топливу для повышения о. ч. Поэтому топливные смеси с ТЭС применяются в двигателях с высокой температурой, например в авиационных моторах с воздушным охлаждением.

Значение ТЭС видно из того, что он прибавляется к 75% количества бензинов, производимых в США. Особенно большую роль ТЭС играет в современной военной авиации.

В качестве антидетонаторов, помимо ТЭС, применяются и другие металлорганические соединения. Из них на первом месте после ТЭС стоят пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$ и тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$. Однако они не нашли такого широкого применения, как ТЭС.

Имеются соединения со свойствами антидетонаторов среди других классов органических соединений. Сюда относятся арома-

тические амины, как, например, анилин, монометиланилин, метаксилидин и другие:

$C-NH_2$ (кольцо: HC, CH, HC, CH, CH) — **Анилин**

$C-NH-CH_3$ (кольцо: HC, CH, HC, CH, CH) — **Монометиланилин**

$C-NH_2$ (кольцо: HC, CH, H_3C-C, $C-CH_3$, CH) — **Метаксилидин**

алифатические амины, фенолы, спирты. Все они значительно уступают ТЭС, но могут быть более эффективными, чем бензол. Прибавлять же их нужно на 1 л горючего во много раз больше (40—50), чем ТЭС.

Из органических соединений, могущих быть примененными в качестве добавок к топливу для повышения его о. ч., помимо изооктана, бензола и его гомологов, в последнее время приобрел значение изопропиловый эфир (в США), относящийся к классу простых эфиров:

$$(H_3C)_2HC-O-CH(CH_3)_2$$

Изопропиловый эфир

Он имеет о. ч., близкое к 100, и, таким образом, может заменить изооктан в качестве добавки к топливу. Интересно отметить, что низший гомолог этого соединения — этиловый эфир

$$H_3C-H_2C-O-CH_2-CH_3$$,

является детонатором, т. е. понижает антидетонационные свойства топлива и в этом отношении стоит близко к нормальному гептану.

Высокое о. ч. (99) имеет также этилметилкетон $CH_3COCH_2CH_3$.

Из добавок к моторному топливу необходимо отметить этиловый и метиловый спирты:

CH_3CH_2OH	CH_3OH
Этиловый спирт (этанол)	Метиловый спирт (метанол)

хотя они имеют самостоятельный интерес как моторное горючее. Эти спирты обладают хорошими антидетонационными свойствами, особенно этанол, который выдерживает степень сжатия 7,5—9 (метанол — до 6). Однако большим недостатком по сравнению с бензином является их малая теплотворная способность. Так, по теплотворной способности 1 л этанола равен 0,62 л, а 1 л

метанола — 0,48 л бензина. Поэтому обычно к этиловому спирту прибавляется до 50—60% бензола. Последний обладает большой теплотворной способностью и, как мы уже знаем, высоким о. ч., но вследствие большого отношения углерода к водороду в его молекуле, когда он применяется один, происходит неполное сгорание, что вызывает загрязнение мотора.

Можно также составлять горючую смесь: $^1/_3$ бензина + + $^1/_3$ этанола + $^1/_3$ бензола.

В самое последнее время из года в год растут требования к моторному топливу в отношении повышения его о. ч. Эти требования имеют еще большее основание в военное время. Для бензинов, применяемых в двигателях автотранспорта (автобензинов) в США, о. ч. возросли от 61 в 1932 г. до 72 в 1938 г. Лучшие автобензины имеют о. ч. 76—78. Что касается авиабензинов, то их о. ч. могут колебаться, начиная от 70 и превышая 100, хотя имеется явная тенденция к переходу авиации, особенно военной, почти полностью на топливо с о. ч. 100 и выше. Так, в США средние о. ч. для бензинов военной авиации менялись следующим образом:

	Годы						
	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938
Октановое число . . .	82,3	87,3	90,2	91,0	93	96	98—100

В настоящее время в США в военной авиации применяется топливо с о. ч. не менее 100.

Бензины прямой гонки могут иметь максимальное о. ч. 70. Далее мы увидим, что бензины, получаемые искусственным путем (методом крекинга), имеют более высокие о. ч. (до 80).

Моторное топливо с о. ч. 100 и выше применяется только в авиации. Такое топливо может быть составлено, например, из смеси авиационного бензина прямой гонки с 50% изооктана или 40% изопропилового спирта и 0,25 мл ТЭС на 1 л смеси. Из этого примера видно, что необходимость повышения антидетонационных свойств топлива повлекла за собой привлечение синтетической органической химии, поскольку требовалось развитие синтетического производства таких индивидуальных органических соединений, как изооктан, изопропиловый эфир, ТЭС и др. Из дальнейшего изложения будет видно, что сама нефтеперерабатывающая промышленность для решения проблем количества и качества

моторного топлива была принуждена прибегнуть к химическим методам переработки нефти.

Помимо антидетонационных свойств моторного топлива, имеется еще ряд других, определяющих его качество. Сюда прежде всего относится его пусковая способность. Прежде чем начать нормальную работу, мотор должен быть пущен в ход. Между тем температура пуска ниже, чем обычная рабочая температура в двигателе. Поэтому пусковая способность бензина связана с наличием в нем легколетучих фракций. Это является одним из обстоятельств, дающих основание рассматривать испаряемость (летучесть) как важное свойство моторного топлива (имеющее особое значение в холодное время). Так, например, этиловый спирт, имея низкую упругость пара, является топливом с плохой пусковой способностью.

Другое обстоятельство заключается в том, что, как мы уже знаем, горючее перед всасыванием в камеру сгорания должно быть превращено в пар для смешения с воздухом.

С другой стороны, упругость пара бензина не должна быть слишком большой, и в нем не должно содержаться слишком много легких (газообразных) углеводородов, так как последние способствуют образованию газовых пробок в бензинопроводе двигателя, что вызывает перебой в питании мотора, а также повышает огнеопасность при работе. Упругость пара не должна превышать 500—600 мм ртутного столба (при 38° С) для автобензина, 360 мм— для авиабензина. Отсюда необходимость удаления газов из бензина (стабилизация).

Испаряемость характеризуется тремя температурами, при которых отгоняется 10, 50 и 90% бензина, если вести его перегонку по стандартному методу (Энглера). Первая температура (бензин отогнан на 10%) характеризует легкость пуска мотора. Она должна быть равной для автобензинов 65—75°, для авиабензинов — 75° С. Вторая температура (бензин отогнан на 50%) характеризует скорость прогрева и разгона мотора. Она равна 140° для автобензина и 95°— для авиабензина. Наконец, третья температура (бензин отогнан на 90%) ограничивает степень разжижения смазки и определяет мощность мотора. Она должна быть равной для автобензина около 200° С, для авиабензина — 165—180°.

Бензин не должен содержать смолы больше 10—50 мг на 100 мл, а также серы больше 0,1%. Бензин должен быть по возможности более однородным, т. е. иметь узкие границы кипения, что обеспечивает нормальное горение в моторе. Этому требованию совершенно удовлетворяет топливо, представляющее собой индивидуальное химическое соединение, как, например, этиловый спирт. Этим определяется стремление к переходу на топливо, состоящее из химического индивидуума или из смеси весьма близких изомеров.

Однородностью также определяется требование равномерного чередования фракций, т. е. чтобы в топливе не было резких переходов от легких фракций к тяжелым при отсутствии средних. Подобное горючее является низкокачественным.

4. Дизель и дизельное топливо

До сих пор мы рассматривали свойства моторного топлива для карбюраторных двигателей внутреннего сгорания с искровым зажиганием. В последнее время получает все большее и большее распространение двигатель со вспышкой от сжатия — дизель, требующий в соответствии со своей структурой и действием совершенно другого типа топливо.

В моторе Дизеля поршнем засасывается в цилиндр не смесь горючего с воздухом, а только один воздух. Последний сжимается поршнем. В конце периода сжатия в цилиндр поступает горючее в виде мелко распыленных частиц жидкого масла. В дизеле температура в конце сжатия достигает 550°, т. е. на 300° выше, чем в конце сжатия в карбюраторном двигателе. Это дает возможность рабочему телу зажигаться путем самовоспламенения, т. е. без помощи запальной свечи. Горение не имеет характера взрыва и происходит медленно при опускании поршня и, следовательно, почти при постоянном давлении, в отличие от карбюраторного двигателя, в котором горение происходит при постоянном объеме.

Это обстоятельство несколько видоизменяет закон, по которому меняется к. п. д. от степени сжатия. Для дизеля справедливо выражение:

$$\rho = 1 - \frac{1}{\Sigma\gamma^{-1}} \cdot \frac{\delta^{\gamma-1}}{\gamma^{\delta-1}},$$

где δ обозначает отношение объемов до и после сгорания при постоянном давлении.

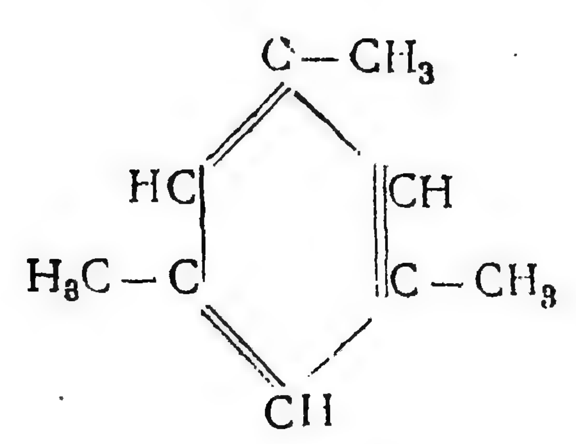
В дизеле степень сжатия около 13. Различие в способе введения горючего в камеру сгорания, а также зажигания и в характере горения определяет и различие в свойствах топлива. Дизельным топливом являются более тяжелые, чем бензин, фракции нефти: газойль, соляровые масла. Самым важным свойством дизельного топлива является температура самовоспламенения, т. е. температура самопроизвольного воспламенения, без помощи зажигателя. Это объясняется тем, что дизельное топливо должно обладать температурой самовоспламенения ниже 550°, т. е. ниже температуры в цилиндре в конце сжатия. Поэтому наилучшим дизельным топливом является наиболее легко самовоспламеняющееся топливо. В моторах внутреннего сгорания с запальной свечой это

свойство сделало бы топливо низкокачественным, так как низкая температура самовоспламенения привела бы к преждевременному самовоспламенению, до зажигания, или к самовоспламенению уже после зажигания, что вызвало бы детонацию. Поэтому для топлива карбюраторного двигателя необходимо, чтобы его температура самовоспламенения была выше, чем температура в конце периода сжигания. В этом отношении особенно отличается этиловый спирт, у которого температура самовоспламенения примерно на 100° выше, чем у бензина. С другой стороны, важно, чтобы это топливо имело низкую температуру *воспламенения*, т. е. температуру, при которой оно зажигается от внесения запальной свечи, чего, однако, не требуется от дизельного топлива.

Интересно отметить, что высшие гомологи углеводородов имеют более низкую температуру самовоспламенения и более высокую температуру воспламенения, чем низшие гомологи. Отсюда становится ясным, почему бензин не пригоден как дизельное топливо и является хорошим топливом для карбюраторных двигателей, а газойль и соляровые масла являются хорошим дизельным топливом и не могут применяться в двигателях внутреннего сгорания с искровым зажиганием.

Детонация в дизеле обусловливается высокой температурой самовоспламенения топлива. Поэтому в данном случае антидетонаторами являются вещества, способствующие самовоспламенению. ТЭС и бензол являются для дизельного топлива детонаторами, так как они повышают температуру самовоспламенения топлива. Амилнитрит и ацетальдегид, понижающие температуру самовоспламенения, являются, наоборот, антидетонаторами для дизельного топлива и детонаторами для топлива моторов внутреннего сгорания с искровым зажиганием.

Моторные качества дизельного топлива измеряются по *цетеновой шкале* и выражаются *цетеновым числом*. За нуль принимается способность к самовоспламенению углеводорода мезитилена



и за 100 — углеводород цетен $C_{16}H_{32}$:

$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH=CH_2.$$

Другая шкала — цетановая — принимает в качестве эталонов: нуль — α-метилнафталин

$$\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{HC}\diagup\!\!\diagdown\text{C}\diagup\!\!\diagdown\text{CH} \\ | \qquad \| \qquad | \\ \text{HC}\diagdown\!\!\diagup\text{C}\diagdown\!\!\diagup\text{CH} \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array}$$

и 100 — углеводород цетан $C_{16}H_{34}$:

$$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_3.$$

Обычное дизельное топливо имеет цетеновое число 35—70.

Из углеводородов наиболее пригодным дизельным топливом являются нормальные парафиновые углеводороды, так как они имеют низкую температуру самовоспламенения. Эти же углеводороды, как мы знаем, имеют наиболее низкие октановые числа.

ЧАСТЬ II

МОТОРНОЕ ТОПЛИВО ИЗ НЕФТИ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Глава 6

КРЕКИНГ-ПРОЦЕСС

Проблема получения бензина из более тяжелых частей нефти была решена путем крекинг-процесса.

В химическом отношении получение бензина из более тяжелых фракций и остатков нефти означает расщепление крупных углеводородных молекул на меньшие, т. е. с меньшим числом атомов в углеродном скелете, чем в исходных молекулах. Основным агентом, производящим такое разложение углеводородов в крекинг-процессе, является тепло, а само разложение — тепловым, или термическим. В качестве примера крекинга молекулы тяжелого углеводорода на две молекулы приведем следующую химическую реакцию:

$$\underset{\text{Цетан}}{C_{16}H_{34}} \longrightarrow \underset{\text{Октан}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{Октилен}}{C_8H_{16}}$$

Здесь молекула цетана, являющегося по своему характеру наиболее ярким представителем углеводородов дизельного топлива, разлагается на две равные по количеству атомов углерода молекулы

углеводородов, имеющих характер бензина: октан и октен. Крекинг большой молекулы предельного углеводорода в данном случае идет по ее середине, с образованием одного парафинового углеводорода и одного олефина.

Такое течение процесса не является единственно возможным, так как разрыв молекулы может происходить не только в центре, но и по краю углеродного скелета. Это должно привести к образованию, наряду с бензином, углеводородов, которые содержат в молекуле от одного до четырех атомов углерода и, следовательно, имеют характер газа. Понятно, что эти газы крекинга, как и бензин крекинга, полученный из предельного углеводорода, должны содержать и предельные и непредельные углеводороды. Оказывается, что по желанию можно направить процесс преимущественно по одному или другому из указанных путей, используя весьма важный фактор — давление. При повышенном давлении углеродный скелет предельного углеводорода рвется преимущественно посредине, при обыкновенном давлении идет крекинг по краям, с образованием газа наряду с бензином. В известных условиях углеводород может претерпеть полный крекинг, т. е. распад на элементы: углерод и водород.

Реакции разложения, или деструкции, не являются единственными при крекинг-процессе. Получающиеся при крекинге более мелкие молекулы могут обладать большой химической активностью и склонностью к реакциям соединения, уплотнения, или полимеризации. В результате могут образоваться продукты, которые будут обладать значительно большей молекулой, чем исходное крекируемое вещество. Продукты уплотнения, точно так же как и продукты разложения, могут иметь молекулы различной величины. Поэтому в результате крекинга получаются продукты с широким диапазоном температур кипения, вследствие чего их можно подвергать фракционированной перегонке, как и сырую нефть. Получающиеся при разгонке промежуточные фракции могут быть вновь направлены на крекинг в смеси с исходным крекируемым веществом (рециркуляция). Наиболее тяжелые продукты уплотнения, как смола и кокс, остаются в остатке.

Таким образом, в результате крекинга и прямой гонки крекинг-продукта получаются: 1) крекинг-газы, 2) крекинг-дестиллат, являющийся основным продуктом, выкипающим в диапазоне температур бензина (крекинг-бензин), 3) крекинг-газойль, идущий снова на крекинг с рециркуляцией, 4) крекинг-мазут и 5) смолы и кокс.

Химические процессы, идущие при крекинге, и характер получаемых продуктов в значительной степени зависят от природы крекируемого сырья и заключающихся в нем углеводородов. Так, например, парафиновые углеводороды при крекинге не дают кокса,

в то время как ароматика, устойчивая в условиях крекинга, дает обычно кокса более, чем другие ряды и группы углеводородов. Если парафиновые углеводороды только при очень высокой температуре (650—1000°) образуют ароматические углеводороды, то шестичленные нафтены сравнительно легко превращаются при крекинге в ароматику (реакция дегидрогенизации).

Из парафинов могут образоваться олефины не только при расщеплении, но и путем дегидрогенизации. При этом образуется олефин с тем же числом атомов углерода, что и у исходного предельного углеводорода:

$$C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2.$$

Однако этот процесс идет легче с низшими гомологами.

Из нефтяных продуктов на крекинг обычно идут газойль, неразогнанная нефть и мазут нафтенового и смешанного оснований. Мазут нефтей парафинового основания, как не содержащий смол, обычно не крекируется, а идет на переработку в смазочные масла. Выше уже указывалось, что для получения смазочных масел из мазута нефти нафтенового основания их необходимо для освобождения от смол перегнать в вакууме.

Условия, при которых проводится крекинг-процесс, могут меняться в зависимости от исходного сырья и характера целевого продукта. Основными факторами крекинга, как уже было указано, являются температура и давление. В зависимости от их изменения различают в основном следующие виды крекинг-процесса.

1. Жидкофазный крекинг

Жидкофазный крекинг идет преимущественно в жидкой фазе и характеризуется температурой 400—500° и повышенным давлением — 6—50 ат. К такому виду крекинга относятся процессы: в системе Бартона, которая является одной из первых крекинг-установок (впервые построена в 1912 г.) кубового типа, применяет температуру 400° и давление 6 ат и дает выход бензина из газойля 30—35%; в системе Даббса — температура 460°, давление 8—12 ат, выход бензина 35%; в системе Дженкинса — температура 440°, давление 8—12 ат, выход бензина 40—45%; в системе Кросса — температура 490°, давление 40—50 ат, выход бензина 55%. Этот же тип крекинга происходит и в ряде других систем, как, например, Винклер-Коха и др.

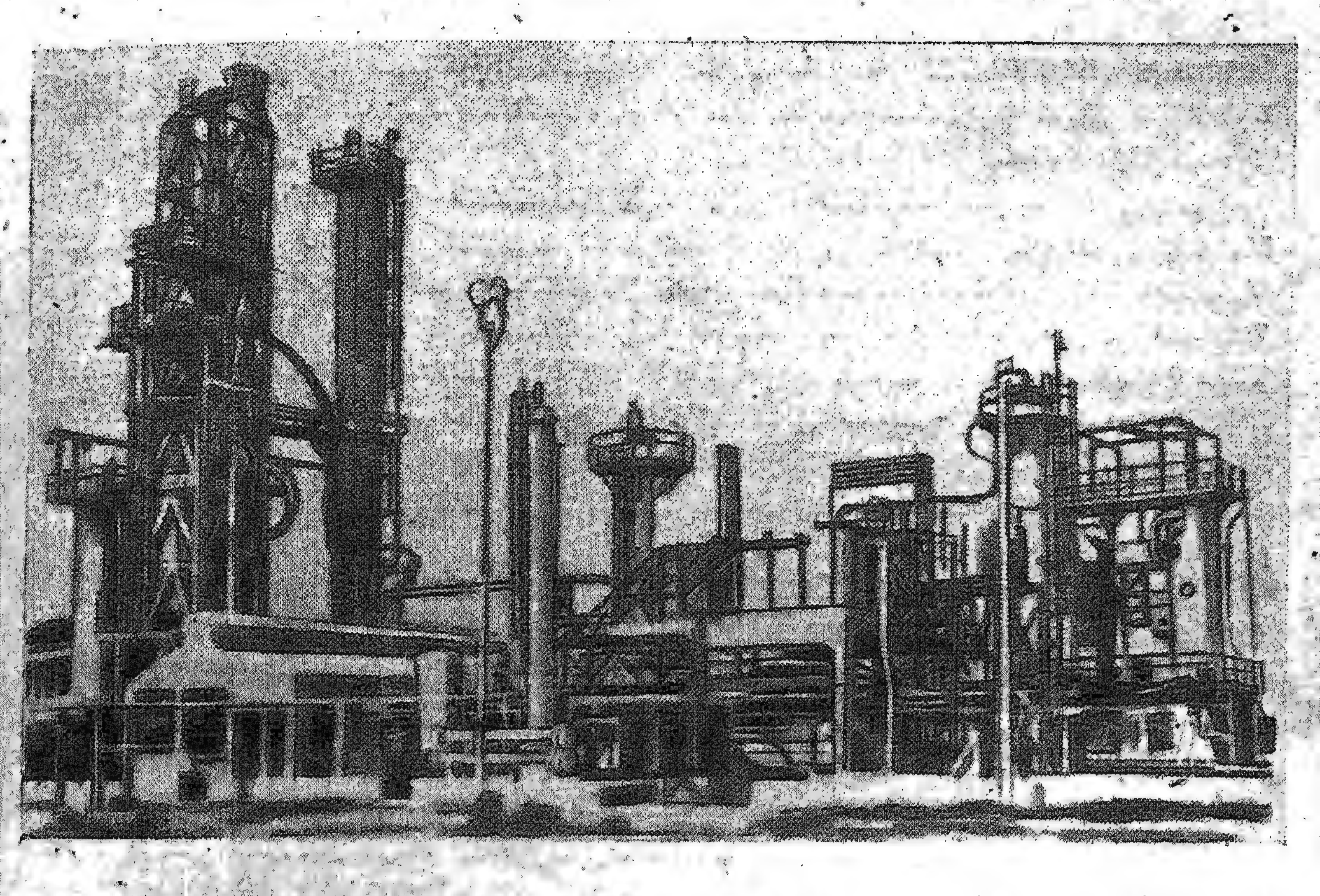


Рис. 2. Крекинг-завод

2. Парофазный крекинг

Парофазный крекинг идет в паровой (газовой) фазе и характеризуется более высокой температурой (550—600°) и более низким давлением (2—5 ат), чем жидкофазный крекинг. К этому типу крекинга относятся процессы в системах Джайро, Лимона, Нокса и др.

Названные два типа крекинга не могут быть строго различаемы по признаку, отмеченному в их названиях, так как в первом случае процесс идет и в паровой фазе. Различие этих процессов главным образом сводится к различию применяемых температур и давлений.

Жидкофазный крекинг благодаря более низкой температуре и более высокому давлению вызывает менее глубокий распад молекул углеводородов, чем парофазный крекинг. Этим объясняется и больший выход бензина и более слабое газообразование.

Общая характеристика бензинов крекинга в отношении антидетонационных свойств заключается в их более высоких о. ч., чем у бензинов прямой гонки нефти того же основания. Однако крекинг-бензин имеет меньшую приемистость к ТЭС, чем бензины прямой гонки. Выше мы видели, что 1 мл этиловой жидкости на 1 л

бензина повышает о. ч. для нефтей прямой гонки на 14—22 пункта. Для крекинг-бензина это повышение о. ч. равно только 8—12 пунктам.

Бензин парофазного крекинга, в свою очередь, имеет более высокие о. ч. (82—88), чем бензин жидкофазного крекинга. Это объясняется более высоким содержанием непредельных и ароматических углеводородов, имеющих, как мы знаем, высокие антидетонационные свойства. Ароматические углеводороды, количество которых в парофазном крекинге доходит до 20—25%, могут образоваться путем дегидрогенизации нафтенов и полимеризации олефинов, образующихся крекингом более высокомолекулярных парафинов.

Октановые числа бензина крекинга зависят в значительной степени от исходного крекируемого сырья. Так, бензин жидкофазного крекинга из сырья нафтенового или ароматического характера обладает более высоким о. ч., чем бензин из сырья предельного характера. Этим, например, объясняются более высокие антидетонационные свойства крекинг-бензина из рисайкла (т. е. из промежуточных фракций крекинг-продукта, идущих на рециркуляцию) по сравнению с первичным крекинг-бензином.

Бензин парофазного крекинга, обладающий, как мы видели, высокими о. ч., имеет, однако, значительный недостаток — малую стабильность. Повышенная непредельность этого бензина, наличие в нем некоторого количества весьма склонных к реакциям окисления и полимеризации диолефиновых углеводородов приводят к образованию смолы в этом бензине и его пожелтению при хранении. Наличие смолы в бензине является причиной засорения клапанов мотора и отложения нагара, обычно вызывающего преждевременное зажигание в камере сгорания. Бензин парофазного крекинга как малостабильный бензин требует дополнительной трудной и дорогостоящей очистки или добавки особых веществ, препятствующих окислению (антиоксиданты) и смолообразованию в бензине при стоянии,— стабилизаторов (ингибиторов).

Этот недостаток бензина парофазного крекинга, а также малые его выходы и большие потери в виде кокса и газа привели на некоторое время к более широкому распространению жидкофазного крекинга, дающего бо́льшие выходы и более предельный, а следовательно, и более стабильный бензин, хотя и с меньшими о. ч. В настоящее время удалось и в парофазном крекинге уменьшить коксообразование и повысить выход бензина почти до выхода при жидкофазном крекинге. При крекировании мазута получается 30—50%, при крекировании газойля — 60—70% бензина.

Развитие крекинг-процесса за последний период идет не только в направлении его количественного роста, т. е. расширения строи-

тельства крекинг-установок, но и по линии качественного усовершенствования. Оно выражается в введении новейшей, стоящей на весьма высоком техническом уровне аппаратуры современной нефтеперерабатывающей промышленности (трубчатки, аппараты непрерывного действия и др.), а также в применении новых видов крекинга.

Рассмотрим некоторые из них.

3. Реформинг

Этот тип крекинга определяется характером исходного сырья, в качестве которого служат не высокомолекулярные фракции или остатки нефти, а легкие (светлые) продукты прямой гонки: керосин, лигроин и даже бензин. Реформинг керосина и лигроина имеет целью получение бензина, а реформинг бензина — превращение низкокачественного в отношении антидетонационных свойств бензина прямой гонки нефти в бензин с более высоким о. ч. Последнее, очевидно, достигается путем химического превращения нормальных парафиновых и олефиновых углеводородов в более разветвленные их изомеры (и з о м е р и з а ц и я), перемещением в олефинах двойных связей от конца цепи к центру молекулы, а также реакцией дегидрирования парафинов в олефины и нафтенов в ароматику. Реформинг проводится при температуре 480—520° и давлении 40—70 ат.

Реформинг-бензин обладает высоким о. ч. (от 80 до 90—100).

4. Редюсинг (висбрекинг)

Этот тип крекинга можно охарактеризовать как полукрекинг более тяжелых нефтяных продуктов — тяжелых дестиллатов, мазута и других нефтяных остатков — с целью получения газойля, который можно дальше подвергнуть обычному крекингу. При редюсинге применяются температуры около 430° и давление 5—10 ат. Одновременно с основным продуктом — газойлем — образуется в небольших количествах бензин — 5—8%. В этом процессе происходит уменьшение вязкости (viscosity breaking) остатка и снижение его температуры застывания.

5. Ароматизация нефти (пиролиз)

При пиролизе применяют значительно более высокие температуры, чем при обычном крекинге (650—700°). Основная цель пиролиза нефти — получение ароматических углеводородов. Продукты пиролиза разбиваются на три почти равные части: газ,

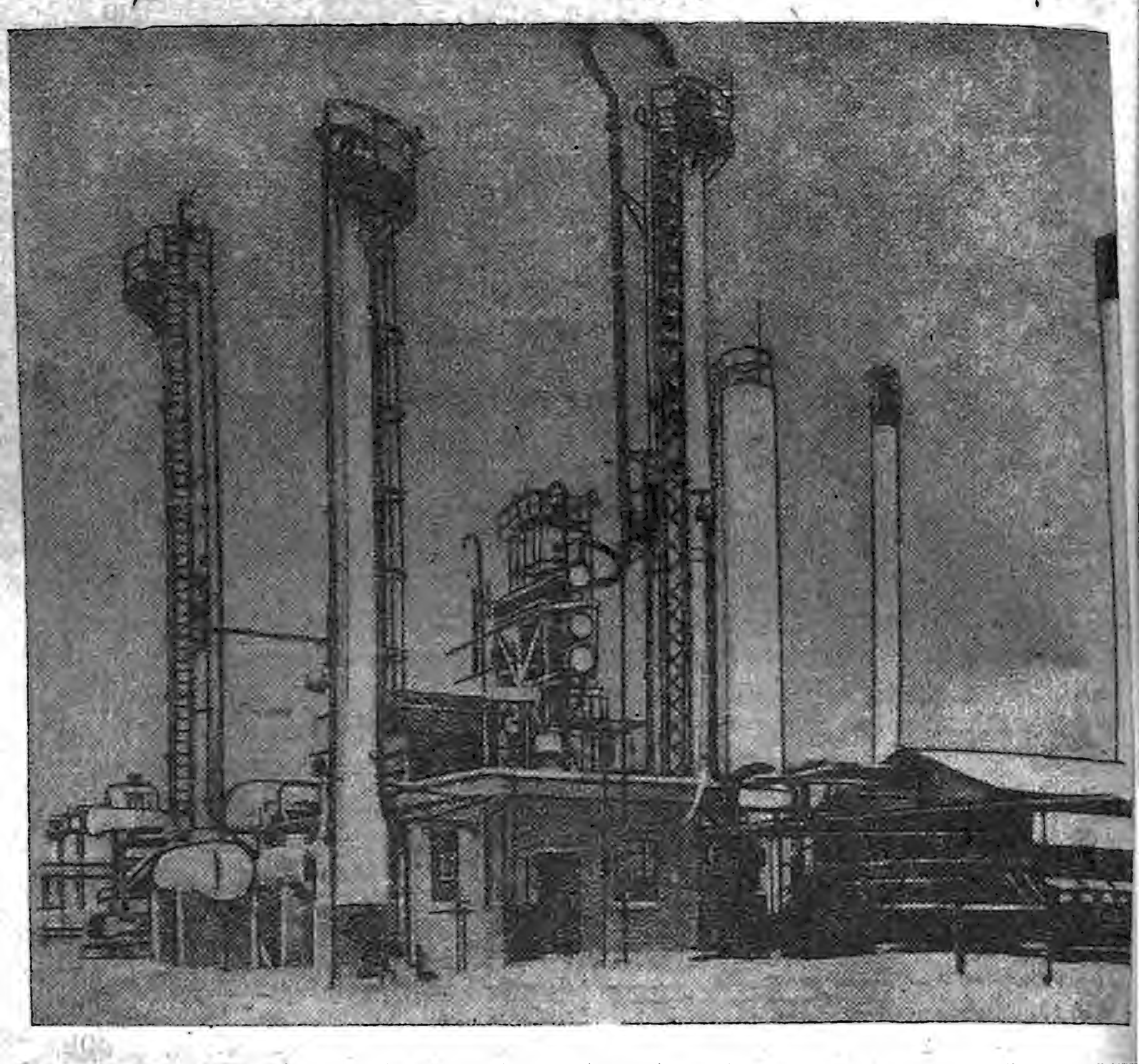


Рис. 3. Реформинг-завод

легкое масло, называемое пиробензином, и остатки пиролиза. Пиробензин содержит до 60—70% ароматики.

Каталитическая ароматизация парафинов

В связи с этим термическим способом ароматизации нефти необходимо отметить разработку в последнее время каталитического метода получения ароматики из парафиновых углеводородов. Этот новый процесс ароматизации углеводородов метанового ряда протекает только в присутствии катализаторов, т. е. веществ, специально вводимых в зону реакции для ее направления в сторону образования определенных продуктов и для ее ускорения.

В качестве примера этой каталитической реакции, идущей при температуре 450—500° над катализаторами, содержащими, например, окислы некоторых металлов (хрома и др.), приведем превращение нормального гептана в толуол:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} & C-CH_3 & \\ HC & & CH \\ HC & & CH \\ & CH & \end{matrix} + 4H_2 .$$

Нормальный гептан содержится в нефти в значительных количествах. Таким образом, каталитическая ароматизация может применяться для получения из нефти весьма важного в военном деле толуола. Ароматизация бензина каталитическим способом, как и следовало ожидать, приводит к повышению его антидетонационных свойств. Как видно из уравнения реакции ароматизации нормального гептана, исходный и конечный продукты ароматизации содержат одно и то же число атомов углерода.

Метод каталитической ароматизации разработан в СССР, в Москве, в лаборатории акад. Н. Д. Зелинского, проф. Б. А. Казанским и одновременно в Ленинграде проф. Б. Л. Молдавским.

Разновидностью процесса ароматизации нефти является х а й д р о ф о р м и н г, новейший каталитический процесс в присутствии водорода, недавно введенный в США в заводскую практику при переработке нефти. Хайдроформинг превращает тяжелую нефть с выходом 80% в стабильный бензин с о. ч. 80. Получающийся продукт может содержать до 80% ароматических углеводородов. Завод в Тексас-Сити, работающий по этому методу, примерно на 1000 т нефти в день, может дать около 15 тыс. т толуола в год, что соответствует почти $^1/_4$ всей продукции толуола в США в 1939 г. Этим самым определяется военное значение этого метода.

6. Окислительный крекинг

Этот вид крекинга, который разработал в СССР К. К. Дубровай, отличается тем, что в зону реакции вводится небольшое количество воздуха (около 1,5—2% от количества, необходимого для полного сожжения). При температуре 540—590° происходит окислительный процесс, в результате которого углеводороды теряют часть своего водорода, химически соединяющегося с кислородом воздуха, давая воду. Получается бензин с большим содержанием непредельных и ароматики, с о. ч. 80—85 и выходом 58—64% (с рециркуляцией).

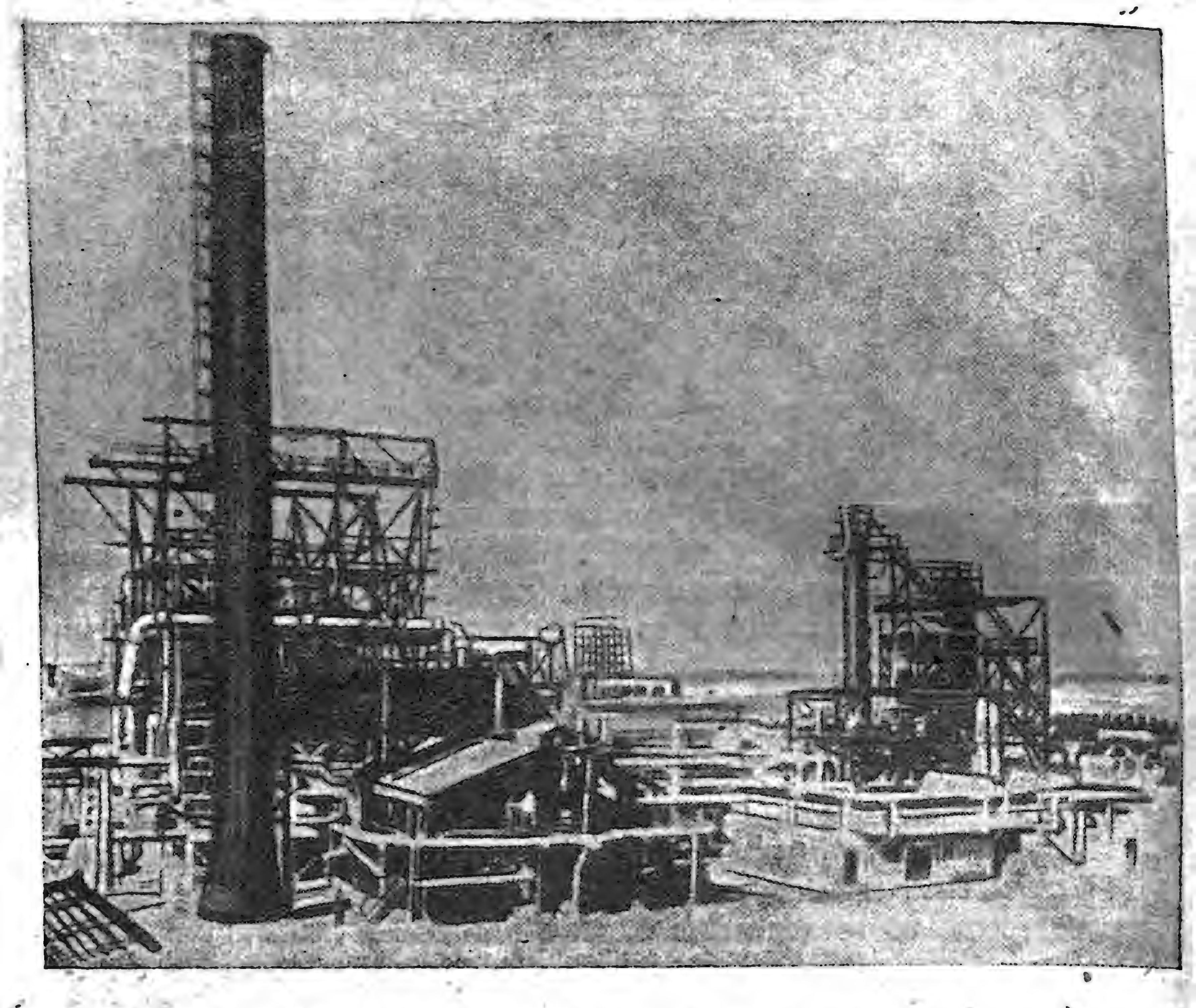


Рис. 4. Хайдроформинг-завод (Техас-Сити)

7. Каталитический крекинг

Применение в крекинг-процессе катализаторов позволяет направлять процесс в сторону получения определенных продуктов, ускорять ход процесса и снижать его температуру.

К разновидностям каталитического крекинга относится крекинг парафиновых и нафтеновых углеводородов с хлористым алюминием ($AlCl_3$) в жидкой фазе (процессы Мак-Афи, Грея), в результате дающий предельные бензины и ценные смазочные масла. Этот вид крекинга идет при 260—280° и дает высокооктановый бензин, если употреблять до 10% катализатора. Фракция крекинг-бензина до 120° имеет о. ч. 75, которое повышается до 95—100 при добавке 2 мл ТЭС (этиловой жидкости) на 1 л бензина. Этот метод неудобен в том отношении, что требует очень большого расхода дорогостоящего катализатора.

Одним из видов каталитического крекинга, недавно введенным в промышленность и, повидимому, имеющим большие перспективы, является процесс Гудри. В этом процессе высокомолекулярные углеводороды подвергаются крекингу в паровой фазе в присутствии катализаторов при сравнительно невысокой температуре (385—485°) и

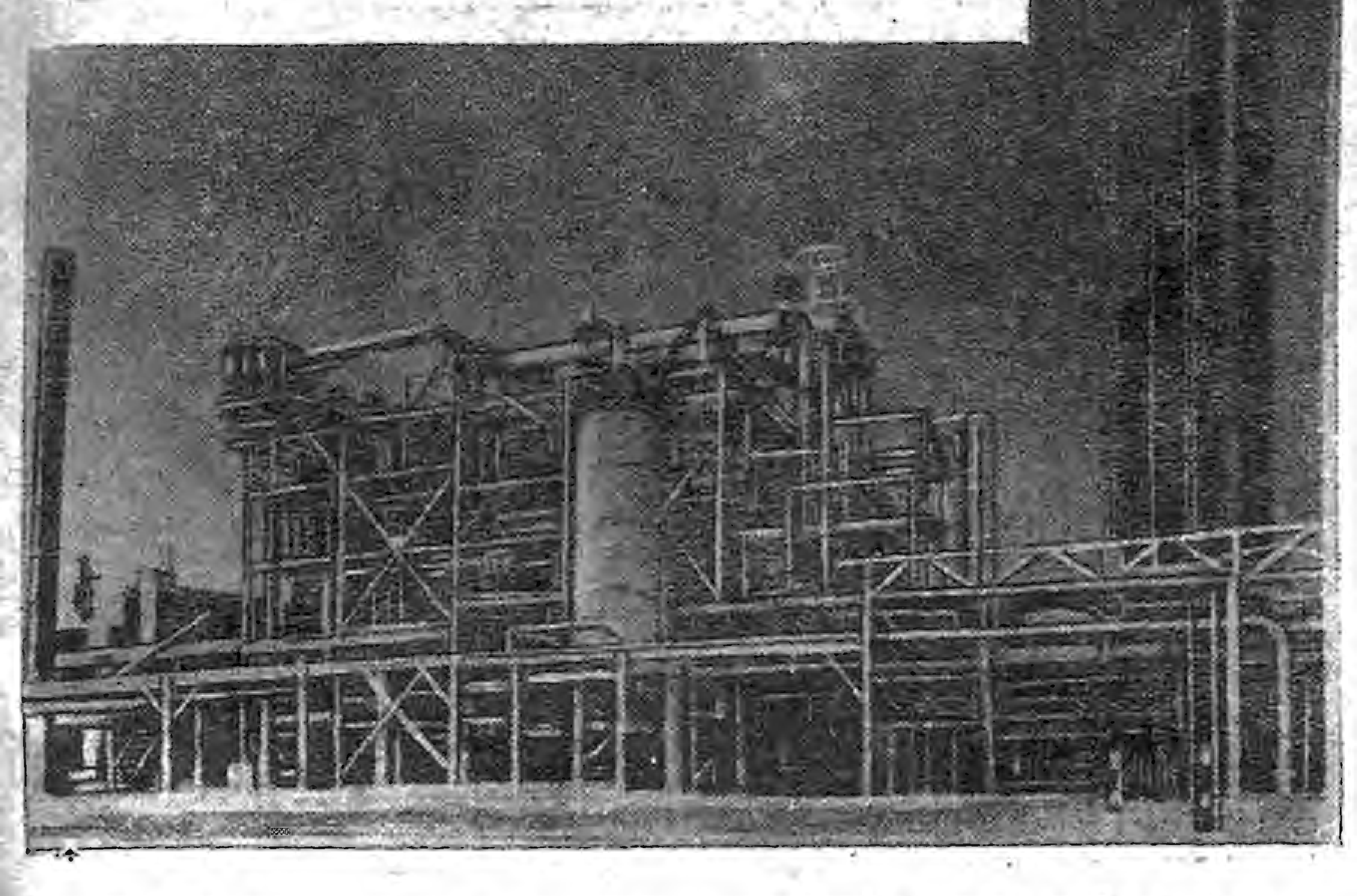


Рис. 5. Завод по каталитическому крекингу (Гудри) в Поулсборо

давлении, близком к атмосферному, давая очень высокие выходы бензина — до 85%.

Бензин содержит 20—40% непредельных и около 20% ароматики, имеет о. ч. выше 80 и отличается хорошей приемистостью к ТЭС. Так, смесь одного образца бензина каталитического крекинга с изооктаном в отношении 3 : 1, содержавшая 3 мл ТЭС на 1 л, имела о. ч. 110.

8. Полиформ-процесс

При полиформ-процессе, получившем промышленное развитие в США 5—6 лет тому назад, нефть (керосин) смешивают с газообразными углеводородами нормального строения (пропан, бутан) и смесь подвергают термическому крекингу. Возможность применения

при этих условиях более высоких температур без коксообразования позволяет повысить выход бензина за одно пропускание и его о. ч. (до 80—84). В конечном продукте содержится значительное количество ароматики (20—25%), преимущественно толуол и ксилол. В США в 1941 г. работали по этому методу пять заводов и два новых строились.

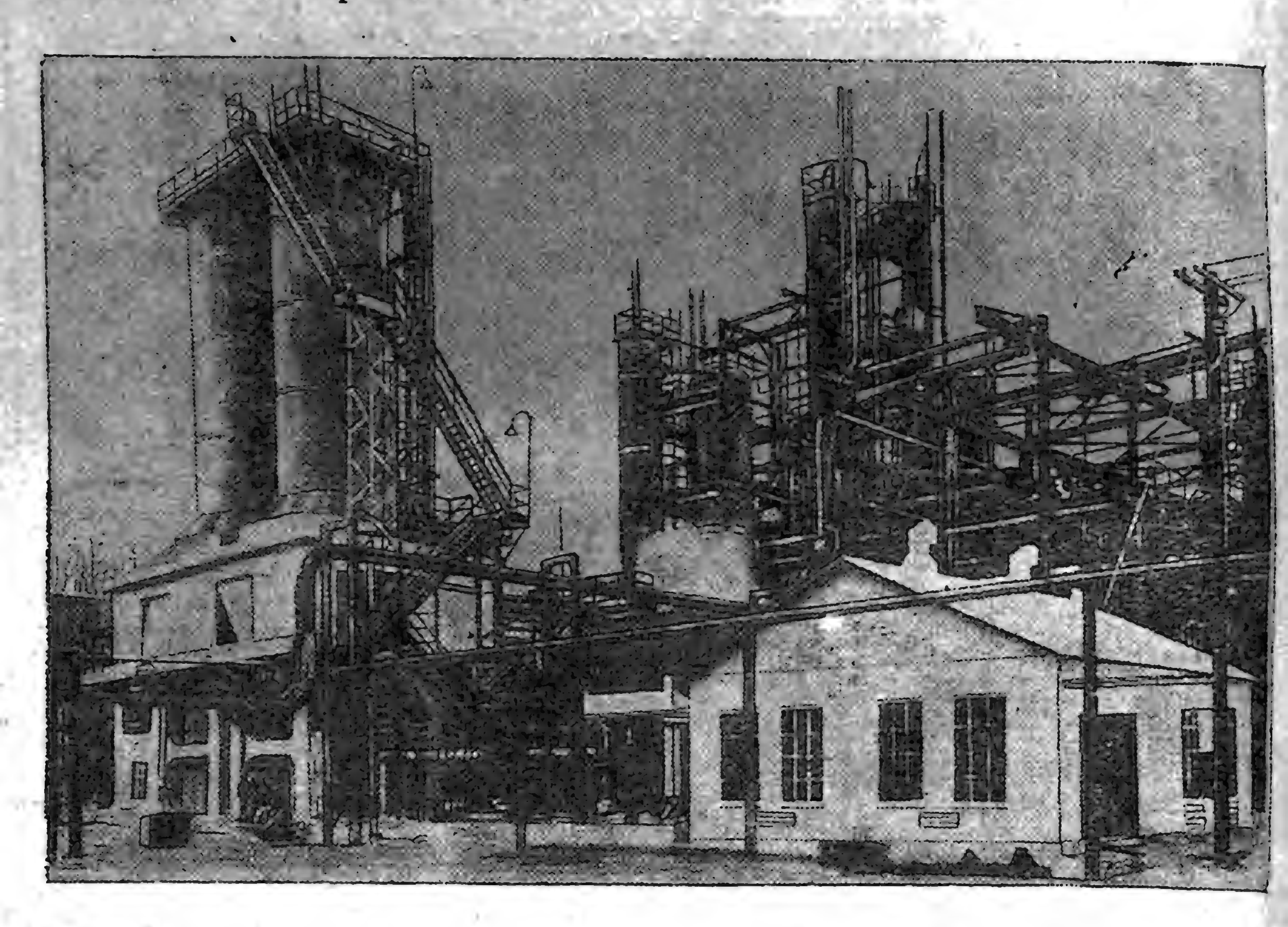


Рис. 6. Полиформ-завод (Синсиннати)

Насколько в настоящее время велика роль крекинг-процесса в нефтеперерабатывающей промышленности, показывает тот факт, что около половины всего потребляемого бензина получается крекингом. На любом современном нефтезаводе, производящем бензин, крекинг-установки являются основными, центральными цехами. Укажем, что уже в 1930 г. в США 30% всей годовой выработки бензина получалось крекингом на более чем 2000 установках. Как будет показано дальше, крекинг-процесс позволил значительно расширить сырьевую базу бензина и применять для этой цели продукцию угольной, сланцевой, торфяной и других отраслей топливной промышленности.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ

Реакция гидрогенизации, т. е. присоединение атомов водорода к органической молекуле и в частности и главным образом к углеродному скелету (гидрирование), имеет самостоятельный интерес при решении проблемы переработки углеродистых соединений на моторное топливо.

При рассмотрении свойств крекинг-бензинов, особенно бензина парофазного крекинга, нами указывалось на их малую стабильность из-за большой степени непредельности, приводящей к смолообразованию. Одним из путей стабилизации подобных нестойких бензинов, помимо химической очистки от диолефинов и прибавления ингибиторов, является гидрирование. Таким способом можно превратить наиболее реакционноспособные в отношении окисления и полимеризации (смолообразования) непредельные, особенно диолефины, в предельные углеводороды. При стабилизации бензинов гидрированием, естественно, уменьшается степень непредельности и тем самым понижается их о. ч. Последнее не имело бы места, если бы одновременно происходили процессы изомеризации парафинов, полученных гидрированием из непредельных, в более разветвленные, или же изомеризации олефинов до присоединения водорода в более разветвленные с тем, чтобы при их гидрировании получались уже готовые разветвленные парафиновые углеводороды. Этим и объясняется, почему вопросы изомеризации привлекают все больше и больше внимание химиков и усиленно ими исследуются.

Реакцию гидрирования двойной связи можно выразить следующим химическим уравнением:

$$>C=C< + H_2 \longrightarrow >CH-CH<$$

Здесь происходит, как мы видим, только превращение многократной, двойной связи между двумя атомами углерода в простую, одинарную связь. При этом присоединяется одна молекула, или два атома водорода (как известно, все простейшие газы, как, например, кислород, водород, азот, хлор и др., содержат в своей молекуле два атома). Расщепления же углеродного скелета, как, например, при крекинге, здесь не происходит.

Таким образом, получение стабилизованного бензина из тяжелых фракций и остатков нефти происходит в две стадии: во-первых, крекинг, во-вторых, гидрогенизация крекинг-бензина. Однако, мыслимо проведение обеих этих стадий в один прием. В таком

процессе, очевидно, необходимо проводить крекинг под давлением в атмосфере водорода. Такой процесс действительно имеет место. Это—деструктивная гидрогенизация, при которой происходит расщепление, деструкция большой, тяжелой углеводородной молекулы и одновременно присоединение водорода к получающимся при этом ненасыщенным легким молекулам. Водород под давлением не только гидрирует, но и способствует, повидимому, расщеплению углеродного скелета на более мелкие части.

Методом деструктивной гидрогенизации можно превратить в жидкое топливо не только тяжелые нефтяные остатки — мазут, фракции газойля и т. п., но и твердые каустобиолиты — битумы и угли.

Деструктивное гидрирование заключается в воздействии газообразным водородом при высокой температуре порядка 430—540° и высоком давлении в 200 ат на углеродистые соединения, недостаточно богатые водородом, с целью получения жидкого моторного топлива или смазочных масел. При гидрировании в жидкой фазе нефтяных остатков перегонных и крекинг-установок можно получить газойль и бензин (10—40%). Газойль может дальше гидрироваться в паровой фазе, давая бензин. Таким путем можно получать бензин с высокими выходами. Выход бензина на исходный продукт при гидрогенизации выше, чем при крекинг-процессе, так как не образуется ни кокса, ни смолы. Если при крекинге получаются выходы 90—95% (по объему) жидких продуктов, из которых 50—70% приходятся на бензин, то при гидрировании получается 90—110% жидкого продукта, который состоит весь из бензина. Избыток над 100% приходится на вновь присоединяющийся при этом водород, которого требуется затратить 200 м³ при гидрировании 1 т нефти и 1200 м³ при гидрировании 1 т каменного или бурого угля.

Бензин гидрогенизации содержит мало серы. Находящиеся в исходном гидрируемом продукте сернистые соединения подвергаются также гидрогенизации или деструктивному гидрированию с образованием газообразного, легко удаляемого сероводорода. Например:

$$\underset{\text{Тиофенол}}{C_6H_5SH} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + \underset{\text{Сероводород}}{H_2S}$$

Такого рода очистка от серо-, а также от кислород- и азотсодержащих веществ гидрированием может быть произведена отдельно для крекинг-дестиллатов (гидроочистка). Кислород и азотсодержащие соединения также разлагаются, присоединяя водород и выделяя кислород в виде воды (H_2O) и азот в виде аммиака (NH_3).

Бензин гидрогенизации легко очищается и не имеет склонности к осмолению, т. е. обладает хорошей стабильностью. Он может быть получен с высокими антидетонационными качествами, и его о. ч. может даже доходить до 95. Заслуживает внимания, что гидрогенизационный бензин имеет хорошую приемистость к ТЭС, чем он выгодно отличается от крекинг-бензина. Кроме того, его высшие фракции обладают также высоким о. ч., в то время как антидетонационные качества тяжелых фракций бензинов крекинга и прямой гонки нефти понижаются с повышением температуры кипения. Все эти свойства делают бензин гидрогенизации весьма ценным для военной авиации.

Отметим, что бензин деструктивной гидрогенизации, как и бензол, является хорошим стабилизатором спирто-бензиновых смесей.

В США имеется уже ряд заводов по гидрогенизации нефтяных остатков, дающих бензин и высококачественные смазочные масла. При обычной гидрогенизации применяются катализаторы. Такими специальными катализаторами гидрогенизации являются металлы никель, платина и палладий. Однако они очень легко теряют свою каталитическую активность, или, как говорят, отравляются под действием каталитических ядов, каковыми для них являются, например, сернистые соединения. Поэтому эти катализаторы непригодны для деструктивной гидрогенизации нефтяных остатков, угля и других подобных продуктов, содержащих сернистые соединения. Здесь обычно применяют катализаторы, о которых имеется мало сведений. Среди них часто фигурируют соединения молибдена, ванадия, марганца, урана, титана и других химических элементов.

Деструктивная гидрогенизация с высокоактивным катализатором может быть проведена при сравнительно низких температурах (430—480° С).

Одним из наиболее важных вопросов, с которыми приходится сталкиваться при осуществлении метода гидрогенизации в заводских масштабах, впрочем, как и других методов, предполагающих потребление водорода, является вопрос о наиболее целесообразном методе производства водорода. В США для гидрирования используется реакция разложения метана из природных газов, имеющихся там в огромных количествах

Глава 8

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Рациональное использование громадных запасов газообразных углеводородов, заключающихся в природных нефтяных газах, а также заводских газовых отходах, является и по сей день весьма важной задачей нефтеперерабатывающей промышленности. Одним из возможных путей решения этой задачи является переработка углеводородных газов на моторное топливо и смазочные масла.

Запасы углеводородных газов огромны. В 1936 г. в США было получено свыше 56 млрд. м^3 природного газа. Этот газ в среднем содержал 69% метана, 14% этана, 9% пропана, 5% бутана и 3% более тяжелых углеводородов. Если из этого количества использовать только углеводороды, содержащие три и четыре атома углерода (пропан и бутан), то можно получить 14 млн. т бензина. Из заводских газов крекинга можно получить еще 8,5 млн. т. Газ, выделяющийся при перегонке нефти, может дать еще 2,5 млн. т. Всего, следовательно, можно получить дополнительно около 25 млн. т бензина. В 1936 г. в США путем прямой гонки нефти и крекинга было произведено свыше 50 млн. т бензина. Это значит, что можно почти в полтора раза повысить продукцию бензина за счет газов. Как было отмечено выше, в крекинг-процессе, особенно парофазном, в качестве побочного продукта образуется большое количество газа. Так, например, при парофазном крекинге на бензин по методу Джойро получается газа до 15% от исходного продукта; при пиролизе нефти с целью получения толуола — 33% газа; при крекинге ее на дивинил — 65%. Жидкофазный крекинг дает газа 5—6%. По составу газы парофазного и жидкофазного крекингов отличаются тем, что в первом олефины преобладают над парафинами (50% олефинов и 40% парафинов), а во втором — наоборот (20% олефинов и 80% парафинов).

Газы крекинга характеризуются, таким образом, бо́льшим содержанием олефинов (этилен, пропилен, бутилены) и поэтому могут быть использованы для получения бензина путем уплотнения, или полимеризации, газообразных олефинов. Отметим, что запасы газов для полимеризации могут быть увеличены термической обработкой (пиролизом) предельных газообразных углеводородов (пропана и бутана), а также их каталитической дегидрогенизацией. Процесс дегидрогенизации (этана, пропана, бутана и изобутана) идет при атмосферном давлении и температурах 500—750°. В качестве катализаторов применяются окислы хрома, титана или ванадия, отложенные на окиси алюминия. Кроме того, олефины содержатся в других промышленных газах, помимо крекинг-газов, в частности

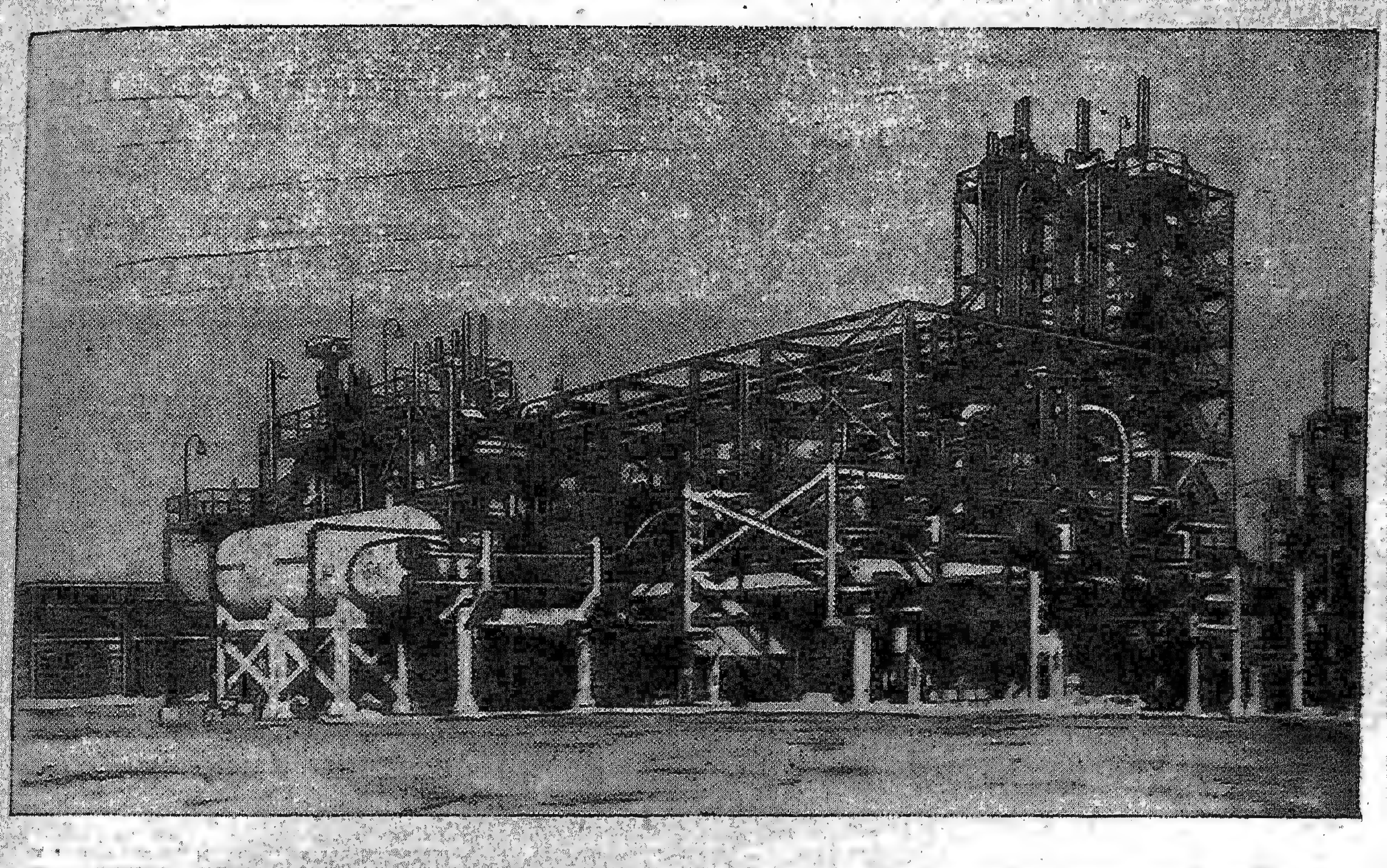


Рис. 7. Крупнейший завод в мире по полимеризации, построенный в 1936 г. (США)

в газах коксования (этилен) и полукоксования (этилен, пропилен, бутилены).

Процесс полимеризации олефинов идет под действием различных агентов, как, например, теплота (термическая полимеризация), повышенное давление, катализаторы (каталитическая полимеризация), ультрафиолетовые лучи, электрические разряды или их комбинации.

Применение одной теплоты недостаточно эффективно. Так, при температурах 600—850° выход легких жидких продуктов полимеризации не превышает 30—40% от веса исходного олефина (этилена). Продукты термической полимеризации содержат 60—70% ароматики.

Повышение давления очень способствует полимеризации. Это и понятно, так как этот процесс идет с уменьшением объема исходного газа. Применяя давление в 50—70 ат и температуру 350—470°, можно больше 90% исходного олефина превратить в жидкое топливо, выкипающее на 80—85% ниже 200°. Химический характер полимер-бензина также меняется. Он состоит преимущественно из олефиновых и парафиновых углеводородов в более легких и нафтеновых — в более тяжелых фракциях. Применение в процессе катализаторов позволяет значительно снизить его температуру. С помощью катализаторов (хлористый алюминий, трехфтористый бор, фосфорная кислота и др.) можно получать более

вязкие полимеры, имеющие характер смазочных масел. Особенно активным катализатором является хлористый алюминий $AlCl_3$. При полимеризации на масло с этим катализатором применяются более низкие температуры (15—100°), чем при полимеризации на моторное топливо (150°). Полимер-бензины, получаемые каталитической низкотемпературной полимеризацией, главным образом состоят из олефинов (до 70—80%). Полимер-бензины характеризуются высоким о. ч.

Различие в химическом составе бензинов термической и каталитической полимеризации обусловливает и некоторую разницу их антидетонационных свойств. Октановое число термического полимер-бензина равно 96, а каталитического—80—81.

Полимер-бензин можно смешивать с низкооктановым бензином прямой гонки нефти. Эффект смешения у него больше, чем у бензола и изооктана. Процесс полимеризации олефинов применяется в промышленности только с 1936 г. В США в 1937 г. путем одной низкотемпературной каталитической полимеризации было произведено около 0,5 млн. т моторного топлива.

В следующих примерах показано образование олефиновых углеводородов полимеризацией их низших гомологов:

$$\underset{\text{Этилен}}{CH_2{=}CH_2} + \underset{\text{Этилен}}{CH_2{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{Бутилен}}{CH_2{=}CH-CH_2-CH_3}$$

$$\underset{\text{Бутилен}}{CH_2{=}CH-CH_2-CH_3} + \underset{\text{Бутилен}}{CH_2{=}CH-CH_2-CH_3} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Октилен}}{CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3}$$

$$\underset{\text{Изобутилен}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}CH_2} + \underset{\text{Изобутилен}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{Диизобутилен}}{H_3C-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH_2}$$

Образование нафтенов при полимеризации может итти путем изомеризации олефинов, например:

$$\underset{\text{Гексилен}}{CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Циклогексан}}{\begin{matrix} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix}}$$

Образование ароматики в продуктах полимеризации можно себе представить как результат дегидрогенизации шестичленных нафтенов, образуемых из олефинов:

$$\text{Циклогексан } (CH_2)_6 \longrightarrow \text{Бензол } (CH)_6 + 3H_2,$$

Циклогексан — Бензол

а также через диолефины:

$$\underset{\text{Бутилен}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3} \longrightarrow H_2 + \underset{\text{Бутадиен}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$$

$$\underset{\text{Бутадиен}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + \underset{\text{Этилен}}{CH_2{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{Циклогексадиен}}{C_6H_8}$$

$$\underset{\text{Циклогексадиен}}{C_6H_8} \longrightarrow \underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + H_2$$

Из этих примеров видно, что при полимеризации важную роль может играть реакция дегидрогенизации, т. е. отщепление водорода. Освобождающийся водород может, в свою очередь, реагировать с непредельными соединениями, гидрируя их в предельные, например:

$$\underset{\text{Гексилен}}{CH_2{=}CH-CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} + H_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Гексан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3}$$

Процессы полимеризации и гидрирования лежат в основе синтетического производства и з о о к т а н а, имеющего, как мы уже видели, важное значение как высокооктановая добавка к моторному

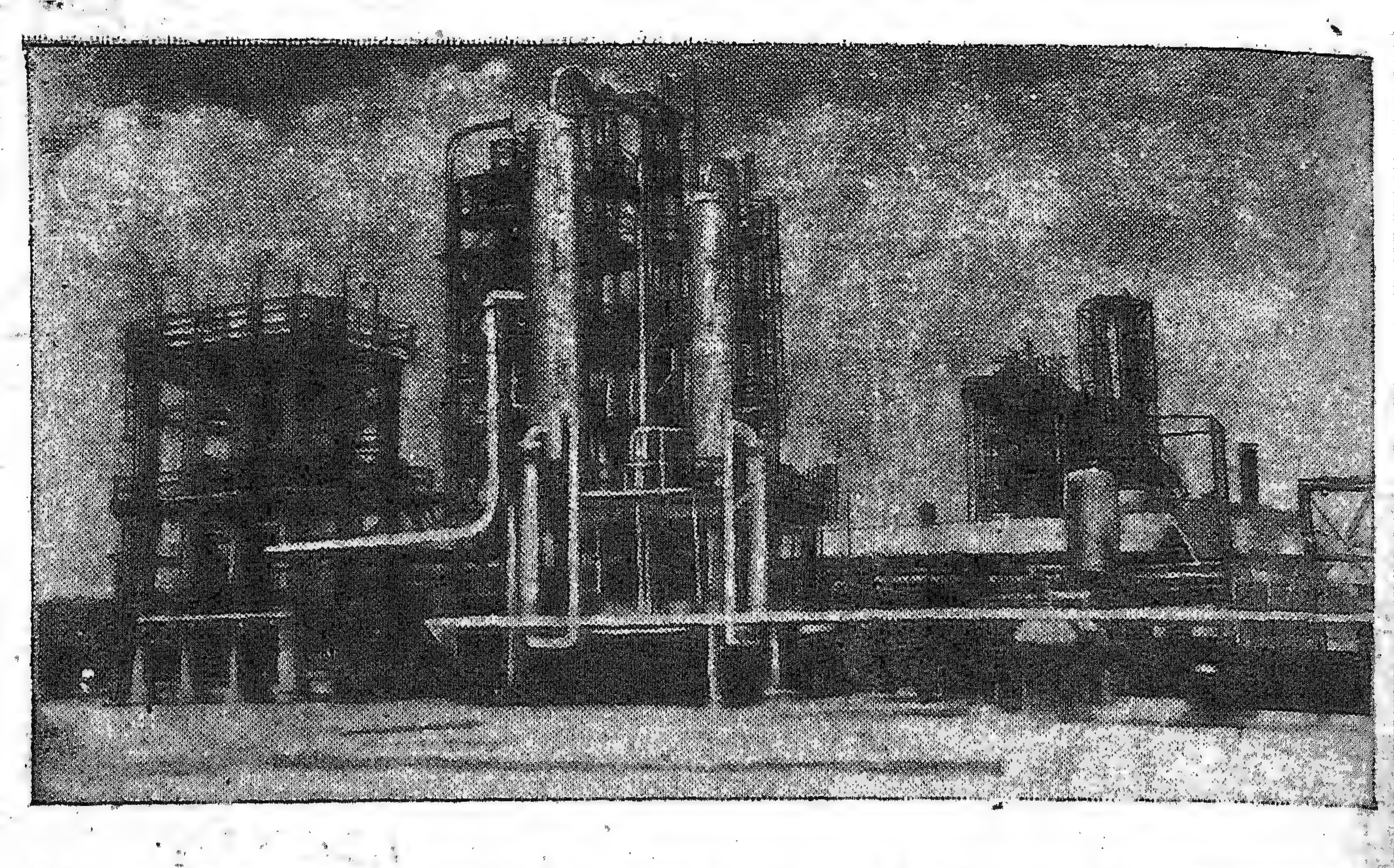


Рис. 8. Завод, производящий изооктан из бутиленов (полимеризацией и последующей гидрогенизацией полимеров)

топливу. Сначала производят полимеризацию изобутилена (из газа крекинга) в диизобутилен, а затем последний гидрируют до изооктана:

$$\begin{array}{c}\begin{array}{l}CH_3\diagdown\\ \qquad C=CH_2\\ CH_3\diagup\end{array}\\ \text{Изобутилен}\end{array} + \begin{array}{c}\begin{array}{l}CH_3\diagdown\\ \qquad C=CH_2\\ CH_3\diagup\end{array}\\ \text{Изобутилен}\end{array} \begin{array}{c}\nearrow\\ \\ \searrow\end{array} \begin{array}{c}\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H_3C & - & C & - & C & - & C=CH_2\\ & & | & & | & & | \\ & & CH_3 & & H & & CH_3\\ \\ & & CH_3 & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H_3C & - & C & - & C & = & C-CH_3\\ & & | & & & & | \\ & & CH_3 & & & & CH_3\end{array}\\ \text{Диизобутилен}\end{array} \xrightarrow{+H_2}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c}\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & H & & H \\ & & | & & | & & | \\ H_3C & - & C & - & C & - & C-CH_3\\ & & | & & | & & | \\ & & CH_3 & & H & & CH_3\end{array}\\ \text{Изооктан}\end{array}$$

В настоящее время намечена новая схема получения изооктана. Это процесс алкилирования изобутана изобутиленом:

$$\underset{\text{Изобутан}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_3} + \underset{\text{Изобутилен}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=CH_2} \longrightarrow \underset{\text{Изооктан}}{H_3C-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3}$$

Процесс идет в присутствии серной кислоты с выходом 96%.

Эта схема удваивает ресурсы изооктана, так как, помимо изобутилена, в синтез изооктана включается в качестве исходного продукта изобутан.

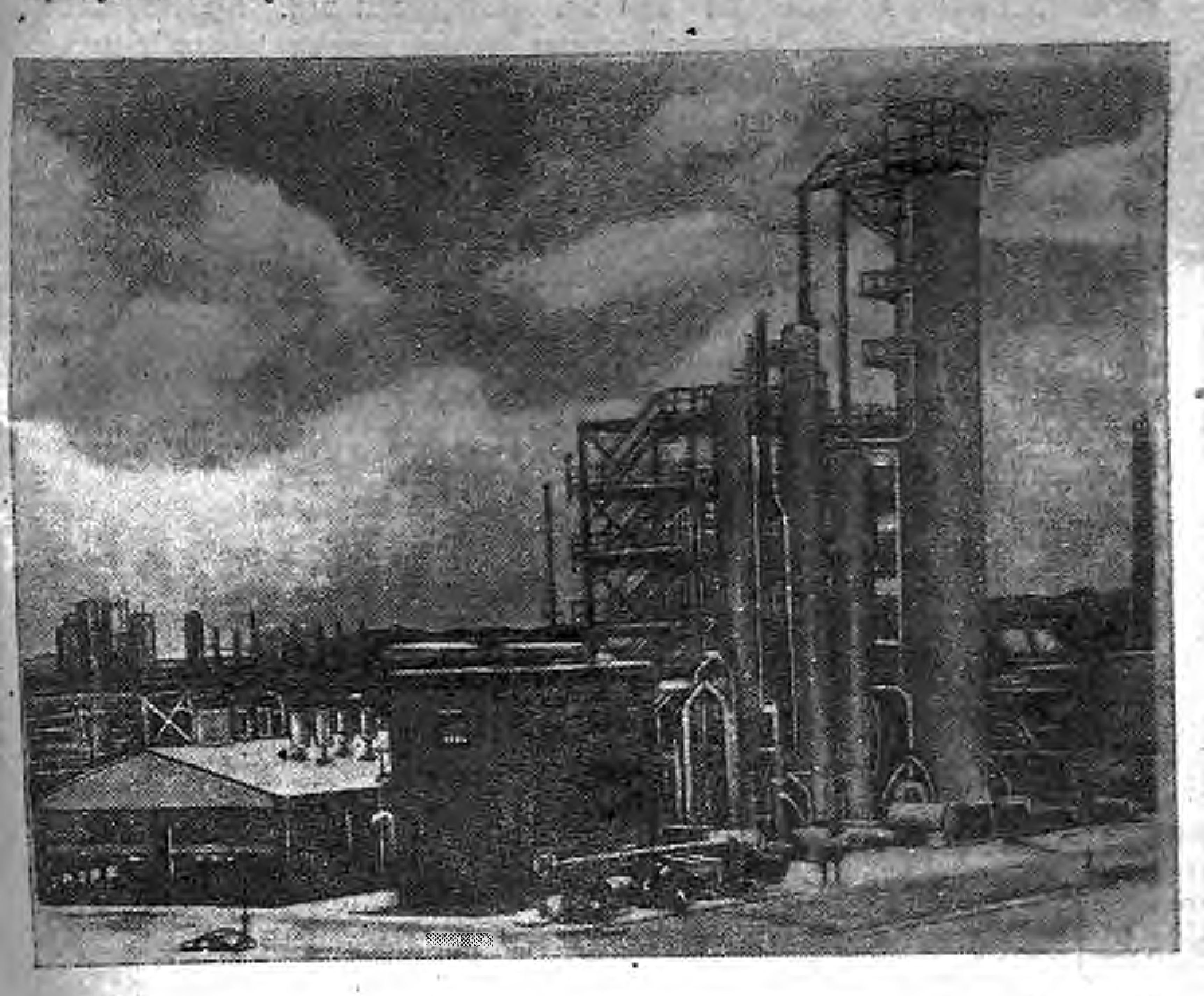


Рис. 9. Завод по алкилированию

Если в США использовать указанные выше газовые ресурсы, то можно ежегодно получать до 3 млн. т изооктана.

Газы крекинга и природные нефтяные газы могут быть

использованы для производства искусственного каучука, а также в других отраслях органического синтеза.

Реакции полимеризации и алкилирования имеют место и в описанном выше полиформ-процессе.

ЧАСТЬ III

МОТОРНОЕ ТОПЛИВО ИЗ ТВЕРДЫХ КАУСТОБИОЛИТОВ

До сих пор мы рассматривали наиболее важные способы получения моторного топлива из нефти и нефтяных продуктов.

Нефть содержится в недрах земли в больших количествах. Однако эти количества не безграничны. Громадные размеры и темпы роста добычи делают их вполне исчерпаемыми. Кроме того, как мы видели, нефть географически распределена неравномерно, и ряд крупных стран фактически лишен нефти (Германия, Япония). Поэтому отыскание сырьевой базы моторного топлива, помимо нефти, является весьма актуальным. Такую базу естественно было искать в углеродистых ископаемых — твердых каустобиолитах (углях, сланцах, сапропелитах, торфе). В странах, не имеющих своей нефти, но богатых, например, углем, научная и техническая мысль была направлена на изыскание способов ожижения угля, превращения его в жидкое моторное топливо. Запасы твердых каустобиолитов огромны, практически неисчерпаемы. Это видно из табл. 9, где приводятся мировые запасы нефти, углей и сланцев. В целях сравнения здесь твердые каустобиолиты перечислены на жидкое топливо.

Таблица 9

Запасы каустобиолитов

	В виде жидкого топлива	
	в млрд. т	в %
Запасы нефти в разрабатываемых скважинах	0,7	0,7
Запасы нефти	4,6	3,5
„ бурого угля	9,8	9,6
„ сланцев	15,1	14,7
„ каменного угля . . .	73,5	71,5
		100,0

Приведенные здесь данные совершенно ясно показывают, что искусственному получению жидкого топлива из твердых каустобиолитов предстоит огромное будущее.

Глава 9

ЖИДКОЕ ТОПЛИВО ИЗ УГОЛЬНЫХ, СЛАНЦЕВЫХ И ТОРФЯНЫХ СМОЛ

Высокотемпературная каменноугольная смола

С давних пор известен процесс *сухой перегонки каменного угля при высокой температуре* (800—1000°). Процесс этот проводится на коксовальных и газовых заводах. Основными продуктами, получаемыми при этом процессе коксования, являются: 1) кокс, идущий в металлургическую промышленность для выплавки железа из руды в домнах и для производства водяного газа, 2) каменноугольная (высокотемпературная) смола, 3) бензол и 4) газ.

Каждый из этих продуктов может быть так или иначе использован для получения моторного топлива.

Действительно, кокс может быть переработан в водяной газ воздействием на него водяным паром при высокой температуре. Из водяного газа могут быть синтезированы жидкие углеводороды. Коксовый газ, обогащенный окисью углерода, как и водяной газ, является исходным газом для синтеза бензина. Бензол, как известно, сам является моторным топливом.

В 1937 г. в Европе было произведено из каменного угля 824,5 тыс. т бензола в качестве моторного топлива, из них в Германии — 430 тыс. т, в Англии — 230 тыс. т и во Франции — 80 тыс. т.

Высокотемпературная каменноугольная смола содержит непредельные и ароматические углеводороды с одним и многими бензольными ядрами, как, например, нафталин, азотистые основания и аммиак. Продукты, содержащиеся в ней, служат обычно сырьем для анилинокрасочной промышленности. Однако при соответствующей переработке эта смола или ее фракции могут быть использованы как топливные ресурсы, например для дизельных моторов.

Подобное использование смолы имеет, несомненно, место во время войны в Германии, где ее получают до 1 млн. т в год.

Низкотемпературная смола (первичная смола)

Сравнительно недавно в промышленную практику вошла *сухая перегонка угля при низких температурах* (не выше 600°), или так называемый *процесс полукоксования*. Основными продуктами полукоксования угля являются: 1) полукокс, 2) газ и 3) низкотемпературная (первичная) смола полукоксования. Последняя содержит предельные, ароматические и нафтеновые углеводороды и почти наполовину состоит из фенолов.

Все эти продукты также могут служить сырьем для получения моторного топлива.

Полукокс сам по себе является топливом для каминов и печей и идет как топливо для электростанций. Однако полукокс может частично быть подвергнут дальнейшему коксованию при высокой температуре и превращен в пригодный для металлургии кокс.

Большое значение как ресурс моторного топлива имеет низкотемпературная смола. Она во многом напоминает нефть. Главная разница между первичной смолой и нефтью — это большое количество фенолов и других кислородных соединений, а также значительный процент оснований и непредельных углеводородов в первой. Несмотря на это, низкотемпературная угольная смола является хорошим сырьем для моторного топлива. Полукоксование очень выгодно отличается от коксования сравнительно большим выходом смолы. Смола высокотемпературной перегонки угля составляет всего 2—3%, а низкотемпературная смола — 10—12% от исходного угля. Полукоксование имеет еще то преимущество перед коксованием, что оно допускает в качестве сырья более молодые угли, не пригодные для коксования.

Смола полукоксования может быть подвергнута, как и нефть, фракционированной перегонке. Однако бензиновая фракция ее очень мала. Получающийся бензин имеет высокие антидетонационные качества (допускает степень сжатия 1 : 7).

Для увеличения выхода бензина из смолы ее необходимо перерабатывать теми же химическими методами, что и тяжелые фракции и остатки нефти, т. е. подвергнуть крекингу и деструктивной гидрогенизации.

Каменноугольная смола является менее пригодным сырьем для крекинга, чем нефтяные мазуты: выходы бензина меньше (20—25%) и отложения кокса больше. Более приемлемыми для крекинга являются смолы бурых углей, дающие свыше 52% бензина. В виду большого содержания в первичной смоле фенолов, последние предварительно отделяют или же крекинг проводят таким образом, чтобы из них также получались низкокипящие углеводороды. Обычно применяется высокотемпературный парофазный крекинг или крекинг с последующим гидрированием водородом при атмосферном давлении над катализаторами (процесс Гудри). В последнем случае получается в 5—6 раз больше бензина, чем при одном крекинге.

В Англии бензин, получаемый крекингом первичной смолы, с о. ч. 86—92, применяется исключительно в военной авиации.

США является страной, богатой нефтью. Поэтому вопрос о производстве моторного топлива не нефтяного происхождения там не стоит остро. Однако было подсчитано, что из добываемых

в США 600 млн. т битуминозных углей можно было бы методом полукоксования получить 60 млн. т первичной смолы. Крекинг этой смолы, в свою очередь, дал бы 18 млн. т бензина.

В Германии, где вопрос моторного топлива стоит особенно остро, существует буроугольная промышленность, дающая столько смолы, что ею обеспечивается примерно 35% топлива для двигателей и 30% — для топки котлов.

Сланцевая смола

Получающаяся при перегонке битуминозных сланцев смола мало чем отличается от нефтяных мазутов. Поэтому все методы переработки нефтяных мазутов на бензин могут быть применены к сланцевой смоле. В настоящее время перегонка сланцев производится в большом количестве. В 1937 г. в Европе было получено из сланцевой смолы 38 тыс. т бензина, из них в Англии — 26 тыс. т, в Эстонии — 7,3 тыс. т и во Франции — 1,5 тыс. т.

В США запасы сланцев исчисляются в 394,3 млрд. т, перерабатывают же на смолу только несколько тысяч тонн. В США все эти грандиозные ресурсы сланцев рассматриваются как национальный запас жидкого топлива, предназначенный для потребления, когда иссякнут запасы нефти. Подсчитано, что запасы сланцев в США, если их подвергнуть перегонке, дадут около 15 млрд. т смолы, которая, будучи подвергнута крекингу, должна дать около 6,5 млрд. т бензина. Это составляет, при современном масштабе потребления бензина, запасы примерно на 100 лет.

Торфяная смола

В настоящее время торф может быть рассматриваем как ресурс жидкого топлива. Он применяется не только в топках под котлами, но и в газогенераторах, где подвергается газификации, а также для коксования.

Получающаяся при этих процессах торфяная смола содержит незначительное количество низкокипящих фракций и много кислородных соединений. После удаления «воска» и «парафина», а также фенолов, торфяное масло может быть подвергнуто крекингу или деструктивной гидрогенизации. или же употреблено в качестве дизельного топлива. Дестиллат смолы можно также непосредственно, без отделения указанных соединений, пустить на парофазный крекинг. Лабораторные исследования показали, что при этом получается продукт с выходом в 47%, состоящий на 75% из бензина и на 25% из фенолов. Бензин содержит большое количество ароматики, чем напоминает пиробензин (бензин пиролиза нефти). Бензин крекинга торфяной смолы имеет достаточно высокое о. ч. (75—87).

Глава 10

ГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

При рассмотрении деструктивной гидрогенизации мы уже указывали на возможность непосредственного гидрирования угля водородом под давлением (ожижение угля) и превращения его, таким образом, в жидкое топливо. В 1919—1922 гг. этот метод, предложенный в 1913 г., был осуществлен в Германии (в Маннгейм-Рейнау) в заводском масштабе. В 1927 г. в Леуна был пущен другой завод для гидрирования бурых углей и их первичных смол. При этом были применены стойкие по отношению к ядам катализаторы, хотя сам Бергиус, автор метода, гидрировал уголь без применения катализаторов (бергинизация). Процесс ожижения угля имеет две стадии. В первой стадии происходит гидрирование в жидкой фазе при 450° и под давлением 200—250 ат смеси измельченного и обогащенного (содержащего менее 5% золы) угля с тяжелым маслом, в котором взвешен катализатор (окислы железа). Основным продуктом при этом является среднее масло

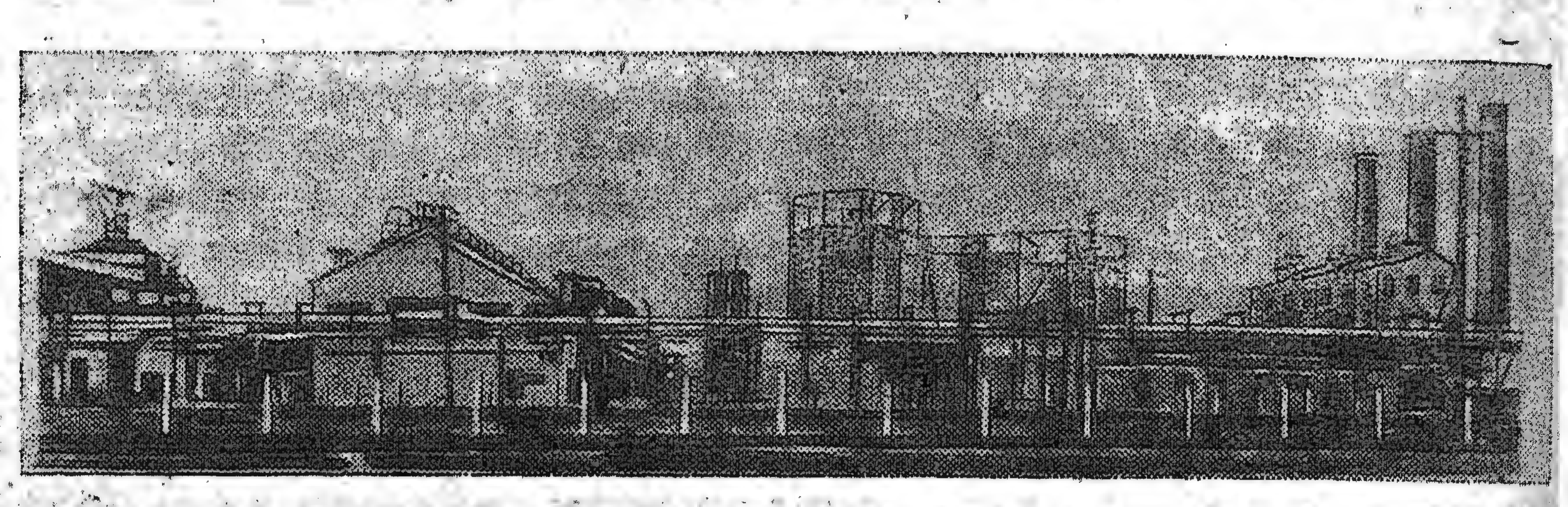


Рис. 10. Завод по гидрогенизации (Батон-Руж)

(температура кипения 200—325°). Отделенное от тяжелого масла и твердых частиц среднее масло во второй стадии гидрируется в паровой фазе при 480—520° и под давлением 200—300 ат над более активными и стойкими катализаторами (окислы и сульфиды молибдена и вольфрама с окисью алюминия).

На производство 1 т бензина требуется 3,5—3,65 т каменного угля и 2500 м³ водорода. На 1 т чистого угля, при затрате около 1300 м³ водорода, получается около 685 л бензина с довольно высоким о. ч. (88). Этот бензин содержит около 25% ароматики, 7% непредельных, 40% предельных и 28% нафтеновых углеводородов. Метод гидрирования под давлением, предложенный вначале специально для углей, в дальнейшем применялся, как мы уже видели, и для гидрирования нефтяных остатков,

угольных, торфяных и сланцевых смол, асфальта, угольных экстрактов и т. п. Этим методом получаются не только бензин, но и смазочные масла, и дизельное топливо. Для гидрирования под давлением предпочтительно применять в качестве сырья молодые угли, как, например, лигнит, более богатые летучими веществами и менее пригодные для получения металлургического кокса.

Строительство производственных установок и заводов по гидрогенизации под давлением продолжалось далее в Германии и в других странах. В 1933 г. на заводах Леуна в Германии из бурых углей этим методом было выработано около 350 тыс. т бензина. Эта отрасль промышленности там значительно расширилась за последнее время и перешла также на использование каменного угля. Как мы видели, гидрированием получается 1 млн. т бензина из 3,5 млн. т угля. По отношению к величине добычи каменного и бурого углей в Германии (по 150 млн. т) это количество угля составляет всего 2—3%.

В 1936 г. в Германии было намечено к производству этим методом около 720 тыс. т бензина, из них 625 тыс. т из бурого и 95 тыс. т из каменного угля. В 1937 г. действовали в Германии уже пять гидрогенизационных заводов на 840 тыс. т бензина в год. В Англии действовал в 1936 г. завод в Биллингаме на 150 тыс. т, в Италии — два завода на 300 тыс. т, во Франции — три завода на 36 тыс. т и др. В общем уже можно было во всем мире произвести 1,8 млн. т бензина путем гидрирования под давлением. В 1938 г. в Германии получено до 1,5 млн. т гидрогенизационного бензина. В последующие годы этот метод получил еще большее распространение.

Глава 11

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОТОРНОГО ТОПЛИВА ИЗ ВОДЯНОГО ГАЗА

Одним из новейших и наиболее интересных в химическом отношении способов получения жидкого топлива из твердых каустобиолитов и, в частности, углей является каталитический синтез бензина из смесей окиси углерода CO и водорода H_2 (метод Фишера — Тропша). В этом методе применяются катализаторы, главной составной частью которых являются металлы кобальт, никель и железо. Исходная газовая смесь должна содержать окись углерода и водорода в отношении 1 : 2 при работе с никелевыми и кобальтовыми катализаторами и 1 : 1 при работе с железными катализаторами. Поэтому в качестве исходной смеси во втором случае может быть непосредственно применен водяной газ, представляющий собой смесь окиси углерода и водорода

в отношении 1:1. Водяной газ обычно получается в газогенераторах при воздействии водяного пара на уголь или кокс при 1000°:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

В случае же необходимости применения газа с отношением $CO : H_2 = 1 : 2$ нужно водяной газ обогатить водородом.

Водород может быть получен различными способами, из которых необходимо отметить:

1) Конверсию (превращение) водяного газа с водяным паром над катализаторами:

$$CO + H_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2$$

При этом окись углерода превращается в углекислый газ. Последний может быть легко удален. Этим способом пользуются в Германии в производстве водорода, необходимого для прямой гидрогенизации угля под давлением на заводах Леуна. Исходный водяной газ производится в генераторах, работающих на буроугольных брикетах.

2) Термическое разложение метана:

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$$
$$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2$$
$$6CH_4 \longrightarrow C_6H_6 + 9H_2$$

При этом, кроме водорода, образуются весьма ценные продукты: уголь (сажа), ацетилен, бензол. Метод получения водорода из метана особенно широко распространен в США.

3) Глубокое охлаждение газа коксования. В этом газе содержится 54% водорода, 28% метана и 6% CO. При глубоком вымораживании можно отделить от водорода прочие газы.

4) Разложение воды электрическим током (электролиз).

5) Разложение воды химическим путем (над раскаленным железом) и др.

Метан также может быть использован для получения смесей окиси углерода и водорода. Для этого его конвертируют с водяным паром над катализатором при 1000°:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

Катализаторы, применяемые для синтеза бензина из водяного газа, очень чувствительны к каталитическим ядам, особенно к сернистым соединениям. Поэтому исходный газ должен предварительно подвергаться тщательной очистке и не должен содержать более 0,1—0,2 г серы на 100 м³ газа.

Из катализаторов, оказавшихся наиболее активными для синтеза бензина из водяного газа, можно отметить кобальтовый катализатор, содержащий в качестве добавки окись тория ThO_2, никелевый катализатор, содержащий окиси марганца и алюминия, и др.

Этим способом в среднем из 1 т угля можно получить 200 л бензина. Предварительно 1 т угля превращается в 1340 м³ газа ($CO : H_2 = 1 : 2$), который и поступает на синтез бензина.

Каталитический синтез бензина из водяного газа протекает при атмосферном давлении и при температуре 180—210° для никелевых и кобальтовых катализаторов и 240—270° для железных катализаторов. Повышение давления до 5—50 ат способствует образованию при реакции твердого парафина.

Продукты, получаемые при рассматриваемом нами синтезе, представляют собой сложную смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов, а также ничтожного количества кислородных соединений. Помимо этих соединений, при работе с кобальтовыми и никелевыми катализаторами образуется вода, в которую переходит кислород из окиси углерода:

$$nCO + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

Окись углерода — Водород — Синтин — Вода

В случае процесса над железными катализаторами кислород из окиси углерода переходит в углекислый газ, и воды практически, как правило, не получается:

$$2nCO + (n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nCO_2$$

Окись углерода — Водород — Синтин — Углекислота

Газообразная часть продуктов реакции, помимо метана и этана, содержит парафиновые и олефиновые углеводороды с тремя и четырьмя атомами углерода. Эта часть газа носит название газоль. Газоль может составлять 8—10% всего продукта и содержать до 55% олефинов. Бензиновая фракция до 150° составляет 45—50% продукта и может содержать до 45% олефинов. Остальное приходится на парафиновые углеводороды. Фракция 150—200° составляет 14—15% всего полученного продукта. Олефинов в ней может содержаться до 25%. Фракция, соответствующая дизельному маслу, может составлять 20—22% и содержать 10% непредельных. Твердый парафин составляет 7—8% и имеет точку плавления 50—60°. Из катализатора, кроме того, может быть извлечен растворителями церезин — до 3% от продукта с высокой температурой плавления (до 90°). Парафин, получаемый при повышенном давлении (10 ат), имеет более высокую температуру плав-

ления (90—110°). Церезин, извлекаемый из контакта, может содержать от 70 до 600 атомов углерода в своей молекуле, и его температура плавления может достигать 130°.

Синтетический бензин, получаемый из окиси углерода и водорода (синтин), преимущественно состоит из парафиновых углеводородов нормального строения. По составу он напоминает пенсильванский бензин прямой гонки. Поэтому его антидетонационные свойства низки. Его о. ч. — 40—60. Оно, однако, может быть повышено с помощью высокооктановых добавок. Так, если смешать 60 частей синтетического бензина с 40 частями бензола, то получается моторное топливо с о. ч. 76,5. При смешении синтина со спиртом в отношении 80 : 20 получается горючее с о. ч. 77. Синтин обладает хорошей приемистостью к ТЭС. Прибавление 1 мл ТЭС на 1 л повышает о. ч. синтина (фракция 30—125°) с 62 до 80. Синтин можно смешивать с продуктами переработки некоторых его фракций, обладающими более высокими о. ч. Так, высококипящие фракции могут крекироваться на бензин, легкие фракции—подвергаться реформингу.

Синтез жидких углеводородов из смеси окиси углерода и водорода начал осуществляться в заводском масштабе 6—7 лет назад. В 1936 г. в Германии было намечено к производству этим методом 85 тыс. т бензина. В 1937 г. там работало четыре завода производительностью 200 тыс. т в год. В 1938 г. в Германии уже действовало четыре завода производительностью 300 тыс. т и строилось еще пять заводов на 225 тыс. т бензина в год.

Разбирая вопрос о получении моторного топлива из смеси окиси углерода и водорода, нельзя не отметить, что эта же газовая смесь является исходным продуктом для получения метанола (метилового спирта), применяющегося как моторное горючее, и синтола — смеси алифатических спиртов, альдегидов, кетонов и других органических кислородсодержащих соединений,— также могущего служить моторным горючим. Процессы получения метанола и синтола являются каталитическими и идут при высоких давлениях (150 ат) и температурах 400—500°. Синтез этилового спирта осуществляется в США из этилена и этана коксовых газов и этана природных газов.

В 1937 г. в Европе было израсходовано в качестве моторного топлива 510 тыс. т метанола и этанола, из них в Германии — 210 тыс. т, во Франции — 153,4 тыс. т, в Италии — 37 тыс. т и в Англии — 16 тыс. т. Это составляет 4,3% от всего потребленного в Европе моторного топлива (11,9 млн. т). Потребление этилового спирта (преимущественно из пищевого сырья) в качестве горючего в 1938 г. составляло 250 тыс. тонн.

ЧАСТЬ IV

ЗНАЧЕНИЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА В СОВРЕМЕННОЙ ВОЙНЕ

Глава 12

РОЛЬ ЖИДКОГО ТОПЛИВА В ВОЕННОЕ ВРЕМЯ

Из всех материальных средств, жизненно необходимых для ведения современной войны, жидкое топливо — одно из самых важных. Можно без преувеличения утверждать, что если мотор является сердцем современной военной машины, то жидкое топливо представляет ее кровь. Высокая степень механизации и моторизации армии наших дней и ее вооружения неразрывно связана с потребностью больших количеств разного рода и качества жидкого топлива, начиная от тяжелых нефтяных остатков, идущих в топки под котлами, и кончая специальными сортами моторного топлива, нефтяного или синтетического, с о. ч. 100 и выше, применяемого в военной авиации. Эта потребность в жидком горючем приобретает колоссальные размеры, когда вся военная машина приходит в движение.

Довольно трудно точно определить затрату топлива, необходимого для ведения военной кампании или отдельных военных операций. Она с трудом поддается учету даже при наличии опыта подобных кампаний, так как условия, в которых проводятся военные действия, могут сильно меняться. Этим отчасти объясняется тот разнобой в цифровом материале, который приводится для характеристики размеров траты жидкого топлива армиями на новом этапе второй мировой войны. Так, например, по некоторым данным, все наземные силы «оси» (Германия, Италия) на восточном фронте расходуют 45—50 тыс. т жидкого топлива в день, или в среднем 1,5 млн. т в месяц, по другим же данным—300 тыс. т в месяц. Известно, что в кампании на Западе в течение 38 дней немцы израсходовали 1,5 млн. т жидкого топлива. Если учесть, что там длина фронта не превосходила 500 км, а число дивизий—120, тогда как на восточном фронте протяженностью 2500 км число дивизий—200—300, то станет ясной бо́льшая вероятность цифры 1,5 млн. т. Количество жидкого топлива, расходуемое в среднем немецкой дивизией (наземных войск) на восточном фронте, определяют в 180 т в день, или 5,5 тыс. т в месяц. Количество авиабензина, затрачиваемого всеми воздушными силами «оси», по некоторым данным, доходит до 3,5 тыс. т в день, или 100 тыс. т в месяц (кроме Японии). Эти данные, хотя и ориентировочного характера, показывают степень потребности действующей армии в горючем.

В военное время, естественно, потребность в жидком топливе сильно возрастает. Правда, в это время происходит сильное урезывание расходов жидкого топлива в гражданском секторе народного хозяйства. Путем экономии, рационализации и перераспределения энергетических ресурсов, как, например, замены в автотранспорте бензина газом и электричеством, использования трамвая для городского товарного транспорта, замены нефтяного топлива углем, сокращения легкового автопарка и т. п., можно резко снизить расходы жидкого топлива по сравнению с мирным временем. Тем не менее первоочередной задачей является увеличение производства жидкого топлива и, в частности, заменителей нефтяного горючего. Одновременно с этим весьма важно для успешного ведения войны обеспечить строгую охрану и бесперебойную работу топливной промышленности.

Выше уже указывалось, что до сих пор, несмотря на большие успехи в производстве синтетического горючего, нефть остается главным источником жидкого топлива. Этим самым определяется роль нефти как важнейшего стратегического сырья. Воюющие страны располагают 85,5% мировой нефтедобычи. Кроме того, их нефтедобывающая промышленность дает 97% всех производимых в мире нефтепродуктов.

Однако положение обеих групп стран, участвующих во второй мировой войне, в отношении обладания нефтью не одинаково. Громадное преимущество имеется на стороне союзных стран, в распоряжении которых сосредоточено 81% нефти, добываемой во всем мире, против 5%, контролируемых всеми странами «оси». В весовых единицах это соответствует 247 млн. т нефти, контролируемым союзниками, против 15 млн. т, контролируемых «осью», из которых в Европе — только 7,3 млн. т. Сама Германия имеет ничтожную добычу нефти, достигшую в 1940 г. в сумме с добычей в оккупированных странах — Австрии, Чехословакии, Эльзасе и Польше — 1,3 млн. т.

Как известно, ничтожные нефтяные ресурсы Германии послужили причиной громадных ее усилий по созданию промышленности синтетических нефтяных продуктов и их заменителей. Эту работу она начала задолго до войны, особенно развивала накануне войны и, очевидно, усилила с началом военных действий. В 1940 г. она была уже в состоянии произвести примерно 4,4 млн. т искусственного жидкого топлива, из них 3,4 млн. т синтетического бензина и около 1 млн. т заменителей (спирт и бензол). Таким образом, в это время Германия имела своих 5,7 млн. т жидкого топлива в год, и увеличение его ресурсов шло по линии импорта, составлявшего 2,3 млн. т, из которых главная часть падала на румынский экспорт — 1,5 млн. т.

После оккупации европейских стран в 1939—40 гг. затруднения Германии с жидким топливом не только не уменьшились, но еще и возросли, так как она принуждена еще снабжать им промышленность и сельское хозяйство этих стран, работающих на ее военные нужды. В отношении топливных ресурсов эти подвластные Германии территории не представляют большого интереса, поскольку там добыча и производство жидкого горючего во всех его видах в мирное время определялись примерно в 600 тыс. т, а потребность — в 9—10 млн. т в год.

Не лучше положение в Италии, располагающей примерно 250 тыс. т албанской нефти и 300—350 тыс. т синтетического топлива и нуждающейся во ввозе по крайней мере 2 млн. т нефти и нефтепродуктов. Ряд нейтральных стран (Швеция, Швейцария и др.), выполняющих военные заказы «оси», должны снабжаться жидким топливом из тех же ею контролируемых ресурсов.

С октября 1940 г. Германия осуществляет полный контроль над румынской нефтью. Из 2,4% мировой добычи нефти, приходящейся на долю «оси» в Европе, румынская нефть составляет 2% мировой добычи, иначе говоря, она является единственным серьезным ресурсом Германии. Однако за последние годы добыча нефти в Румынии имеет тенденцию к понижению.

На 1941—1942 гг. немцами было намечено получить из Румынии 4 млн. т нефти. Захват румынской нефти, кстати находящейся под ударом союзных воздушных сил, дал Германии лишних 2,5 млн. т жидкого топлива по сравнению с 1940 г., что опять-таки не решало всей проблемы. По некоторым данным, в настоящее время все страны, контролируемые «осью», производят 13,5—14 млн. т жидкого топлива, из них 5—6 млн. т — синтетическим путем. Трудно, конечно, учесть старые запасы. По некоторым данным, весной 1941 г., т. е. перед самым нападением на СССР, резервы Германии и Италии исчислялись в 6—8 млн. т. Военную потребность Германии в жидком горючем определяют в 22—30 млн. т в год. Сами немцы ее определяют в 12—20 млн. т в год. Можно сослаться на выступление на сессии Американского национального нефтяного общества 17 сентября 1941 г. авторитетнейшего деятеля нефтяной науки и техники США, научного директора компании «Universal Oil Products» Г. Эглоффа, указавшего, что Германия тратит 30 млн. т жидкого топлива, а получает, включая все синтетическое топливо и добычу всех стран, контролируемых «осью», только 15 млн. т в год. Интересно отметить, что Эглофф оценивает размер продукции синтетического моторного топлива Германии в 1 млн. т в год. Возможно, что столь скромная цифра является результатом деятель-

ности английской авиации над территорией Германии, где расположены заводы синтетического горючего.

Если проблема жидкого топлива в Германии не разрешена, то, в частности, это относится также и к производству высококачественного 100-октанового моторного топлива, необходимого для военной авиации. Что это действительно так, видно из вышеуказанного выступления Эглоффа. По его данным, в баках германских самолетов, попавших в руки к англичанам, найдены четыре сорта «авиационного» бензина с о. ч. 65, 75, 87 и 100. Последний сорт немецкого бензина так редко встречался, что известны только два случая: во-первых, на немецком самолете, посаженном в полной исправности немецким ассом (летчиком высшего класса) на английской территории, и, во-вторых, на самолете, на котором «бежал» в Англию «руководитель № 3 фашистской партии», пресловутый Гесс.

В заключение этой главы укажем, что нет особой надобности останавливаться на положении с вопросом жидкого топлива в союзных странах. Как уже было сказано, они владеют свыше 80% мировой добычи нефти и, следовательно, ею обеспечены. Кроме того, в их распоряжении 88% мировой нефтеперерабатывающей промышленности (680 нефтяных заводов) против 9%, находящихся в руках «оси» (185 заводов). 15% мировой нефтедобычи сосредоточены в Южной Америке. Эта нефть в случае надобности может быть скорее приобретена союзными странами, чем «осью». Что касается производства моторного горючего, можно, например, указать, что в 1940 г. в США было получено почти 70 млн. т бензина. Рассматривая свои возможности в отношении изготовления 100-октанового топлива, США нашли, что они в состоянии произвести его на 1 марта 1941 г. 1,5 млн. т, а на 1 марта 1942 г. — 3 млн. т в год. Нет сомнения, что одной из причин будущего поражения фашистской Германии явится ее неудача в разрешении проблемы жидкого топлива и явное преимущество над ней союзных стран в этом вопросе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем очерке приведено описание основных направлений, по которым идут нефтеперерабатывающая промышленность, а также разные другие отрасли топливной промышленности при решении проблемы максимального использования нефти для производства моторного топлива, с одной стороны, и заменителей природного бензина и бензина нефти вообще — с другой.

Поиски путей производства моторного топлива на базе твердых каустобиолитов и природных горючих газов еще продолжаются. В настоящее время имеются в этой области крупные успехи, получившие уже отражение в химической и нефтяной промышленности ряда стран. Достаточно указать, что в 1937 г. жидкие заменители природного легкого бензина составляли по Европе 17,7%, а в 1938 г.— 25% от применявшегося бензина. Эти заменители не везде играют одинаковую роль. Отметим, что в 1937 г. в Англии, Франции и Италии — они составляли 8—9%. В 1939 г. в Германии было произведено до 1,7 млн. т синтетических нефтяных продуктов. По некоторым данным, до войны в Германии, Франции и Италии производилось 8 млн. т синтетического нефтяного топлива, а в настоящее время 5—6 млн. т в год.

В последнее время заменителем бензина в автотранспорте является также и сжатый газ (метан). По теплотворной способности 1000 м³ газа равны 1 т нефти. Во всей Европе в 1938 г. сжатым газом были заменены 250 тыс. т бензина, из них в Германии—150 тыс. т, в Италии—40 тыс. т. Все эти заменители приобретают громадное значение в военное время, особенно в тех странах, где нет собственной или доступной импортной нефти. Понятно поэтому, что производство искусственного моторного топлива развивается при покровительстве и под наблюдением военных кругов и ведомств.

Особое место занимает вопрос получения высокооктанового моторного топлива.

Советский Союз, как и США, является страной, богатой нефтью. Тем не менее, вопрос получения искусственного жидкого топлива не только на базе нефти, но и на базе твердых каустобиолитов и газов находит значительное отражение в работе

химических научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий. Это тем более необходимо, что снабжение моторным топливом районов, расположенных далеко от главных нефтеносных областей страны, целесообразно организовать на основе местного производства из местного же сырья — угля, сланцев, торфа. Такое производство, безусловно, отвечает запросам и военного времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акад. Зелинский Н. Д. Избранные труды. Изд. Академии Наук. 1941.
2. Наметкин С. С. Химия нефти. 1939.
3. Эллис К. Химия углеводородов нефти и их производных. Тт. 1 и 2. Перевод под общ. ред. акад. Н. Д. Зелинского. ОНТИ. 1936—1938.
4. Акад. Губкин И. М. Ученые о нефти. ОНТИ. 1937.
5. Гурвич Л. Г. Научные основы переработки нефти. Гостоптехиздат. 1940.
6. Каррер П. Курс органической химии. Перевод под ред. Б. М. Родионова. ОНТИ. 1938.
7. Гретц А. Химия нефти и искусственного жидкого топлива. Перевод под ред. проф. А. Д. Петрова. ОНТИ. 1936.
8. Нэш А. и Хоуэс Х. Принципы производства и применения моторных топлив. Т. I, перевод под ред. Р. А. Вирабян, Т. II, перевод под ред. Н. Ф. Седых. ГОНТИ. 1936—1938.
9. Великовский А. Советские нефти. 1938.
10. Пархоменко В. Е. Переработка нефти. Гостоптехиздат. 1941.
11. Обрядчиков С. Н. Технология нефти. 1940.
12. Egloff G. Physical constant of hydrocarbons. 1939.
13. Сборник статей под редакцией М. В. Марковича. Крекинг углеводородов. ОНТИ. 1935.
14. Саханов А. Н. и Тиличеев М. Д. Крекинг в жидкой фазе. 1928.
15. Добрянский А. Ф. Научные основы крекинга нефти. 1935.
16. Добрянский А. Ф. Крекинг с хлористым алюминием. Химтеорет. 1938.
17. Дубровай К. К. и Шейнман А. Б. Окислительный крекинг. ОНТИ. 1936.
18. Sahanen A N. Conversion of petroleum. Production of motor fuels by thermal and catalytic processes. 1940.
19. Херд Ч. Д. Пиролиз соединений углерода. Перевод под ред. проф. А. Ф. Добрянского. 1938.
20. Эглофф Г. Разложение и полимеризация углеводородов. Перевод под ред. акад. Н. Д. Зелинского. 1935.
21. Лозовой А. В. и Дьякова М. К. Гидрогенизация топлива в СССР. 1940.
22. Петров А. Д. Очерки по химии моторных топлив и смазочных масел. Изд. Академии Наук. 1941.
23. Панютин П. С. Химия горючих и смазочных материалов. Тт. I и II. 1939—1940.

24. Масленников М. М. Сгорание и детонация. Госмашметиздат. 1933.
25. Папок К. К. и Рагозин Н. А. Авиационные топлива и масла. 1940.
26. Папок К. К. Применение топлив и масел в гражданской авиации. 1940.
27. Рагозин Н. А. Справочник по авиационным и автомобильным топливам. Гостоптехиздат. 1940.
28. Коломацкий Д. Я. Авиационные топлива и масла. 1940.
29. Дунаев П. Т. Детонационные качества авиа-автотракторных топлив. ОНТИ. 1935.
30. Забрянский Е. И. Инструкция по определению октановых чисел топлив по моторному методу. 1940.
31. Сборник стандартов. Методы испытания нефтепродуктов. 1941.
32. Сперансов Н. Н. Справочник для потребителей нефтепродуктов. 1940.
33. Добрянский А. Ф. Анализ нефтяных продуктов. 1936.
34. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. АзГОНТИ. 1939.
35. Черножуков Н. И. Теория очистки нефтепродуктов. ОНТИ. 1932.
36. Сборник статей и рефератов, под. ред. проф. Б. А. Казанского с предислов. акад. Н. Д. Зелинского. Синтез жидкого топлива из окиси углорода и водорода. Госхимиздат. 1940.
37. Долгов Б. Н. Методы химического использования окислов углерода. Химтеорет. 1936.
38. Дольх П. Водяной газ. 1938.
39. Шмидт Ю. Окись углерода, ее значение и применение в технической химии.
40. Сборник под ред. В. Д. Хохлова. Пиролиз углеводородных газов. 1937.
41. Броун А. С. и Сиверцев А. П. Химия сернистых соединений жидкого топлива. ОНТИ. 1937.
42. Новейшие выпуски ряда журналов: „Oil and Gas Journal“, „World Petroleum“, „Industrial and Engineering Chemistry“, „Refiner and natural gasoline manufacturer“, „National Petroleum News“ и др. (1940—1941).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Цена 2 руб.